Der Fluoridgehalt von Trinkwässern im Raum Saar - Pfalz, Beziehungen zur geologischen Formation

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde der

HOHEN MEDIZINISCHEN FAKULTÄT
DER UNIVERSITÄT DES SAARLANDES

vorgelegt von

Hans Dietrich Noß

Saarbrücken

1970

Druck:
Universitätsbibliothek Saarbrücken

Aus dem Institut für Hygiene der Universität
des Saarlandes

Direktor: Prof. Dr. Dr. W. Zimmermann

Der Fluoridgehalt von Trinkwässern im Raum Saar - Pfalz, Beziehungen zur geologischen Formation

I N A U G U R A L D I S S E R T A T I O N

Zur Erlangung der Doktorwürde der
Zahnheilkunde der
HOHEN MEDIZINISCHEN FAKULTÄT
DER UNIVERSITÄT DES SAARLANDES

1970

vorgelegt von

Hans Dietrich Noß

Zahnarzt

aus St. Wendel

Dekan : Prof. Dr. G. Dhom

Referent : Prof. Dr. Dr. W. Zimmermann

Promotionsdatum: 5.6.1970

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

INHALTSÜBERSICHT

		Seite
A	Fluor und Karies	1
	I Fluor, ein geschichtlicher Rückblick	1
	II Fluor und seine Bedeutung für den menschlichen Organismus	2
	III Fluor und sein kariesprophylaktischer Wirkungsmechanismus	5
B	Fluoride im Trinkwasser	9
	I Herkunft des Fluors im Wasser	9
	II Ergebnisse früherer Fluoriduntersuchungen von Trinkwässern in Deutschland	16
C	Eigene Untersuchungen über den Fluoridgehalt von Trinkwässern	19
	I Methodik	19
	II Einteilung der Untersuchungsgebiete, insbesondere die geologischen Verhältnisse	27
	III Untersuchungsergebnisse	30
D	Diskussion der Ergebnisse	39
	I Über die Möglichkeiten und das Für und Wider der Fluorprophylaxe, insbesondere Trinkwasserfluoridierung (TWF)	41
E	Zusammenfassung	50
F	Literaturangaben	52

A FLUOR UND KARIES

I FLUOR, EIN GESCHICHTLICHER RÜCKBLICK

In einem Mammutzahn fand D. MORICHINI 1801 das Spurenelement FLUOR (F). Gemeinsam mit GAY LUSSAC versuchte er 1805 eine quantitative Bestimmung des Fluorgehaltes im Knochen und Zahnschmelz, weil er einen Zusammenhang zwischen diesem Element und der Zahnhärtung vermutete (35).

In der Folgezeit beschäftigten sich immer wieder Forscher mit dem Problem der Zahn-Fluorbeziehung. H.V. CHURCHILL gelang es 1931 und unabhängig davon dem Ehepaar SMITH im Tierversuch nachzuweisen, daß das in einer Konzentration von 2,5 mg/l im Trinkwasser von Colorado Springs USA, vorhandene Fluor die Ursache des gefleckten Schmelzes und der damit einhergehenden Kariesresistenz der Bewohner dieser Stadt ist (24). Entscheidend für die weitere Entwicklung auf diesem Gebiet aber war 1941 die klassische epidemiologische Studie von H.T. DEAN u. Mitarb. in 21 Städten der USA. Diese Untersuchungen brachten, ausgehend von primären Fluoroseuntersuchungen in Abhängigkeit vom Fluoridgehalt des Trinkwassers als sekundäres, aber schließlich wichtigeres Untersuchungsergebnis bei über 7 000 Kindern im alter von 12 bis 14 Jahren eine direkte Beziehung zwischen der Kariesfrequenz und dem Fluoridgehalt (F') der Trinkwässer. Bis heute sind etwas über 26 000 (53,16) wissenschaftliche Arbeiten über Fluoridierungsfragen erschienen.

Sich heute über die zahnkariesverringernde Wirksamkeit des Fluors, die ca 50-60% beträgt, zu streiten, dürfte müßig sein, dagegen geht die Streitfrage heute nur noch um das Warum und Wie des Wirkungsmechanismus und in welcher Form das Fluor verabreicht werden soll, um eine allen Belangen, seien sie sozialer, ethischer und juristischer Art gerecht werdende Kariesprophylaxe betreiben zu können.

II. FLUOR UND SEINE BEDEUTUNG FÜR DEN MENSCHLICHEN ORGANISMUS
(Aufnahme, Speicherung, Ausscheidung, Toxikologie)

Das "Gießener Symposium über Fluoridierungsmaßnahmen zur Kariesprophylaxe 1965" (12) stellte fest, daß Fluor zu den 7 lebenswichtigen Spurenelementen Cu, Zn, Mo, J, Mn, Co (15) zählt, was an Zellkulturen nachgewiesen werden konnte. H.J. SCHMIDT (64) nennt es ein für die normale Bildung des Schmelzes und Dentins "wesentliches" Element, das auch vielleicht im allgemeinen Verkalkungsprozeß eine wesentliche Rolle spielt. Nach unterschiedlichen Angaben über die tägliche Fluoridaufnahme des menschlichen Organismus vermittels fester Nahrungsmittel (21), wird man nicht fehlgehen etwa 0,25-0,40 mg F' anzunehmen. Diese Werte erhöhen sich bei reichlichem Fisch-, Tee- oder F'-haltigem Mineralwassergenuß oder dann, wenn die Lebensmittel in F'-reichem Wasser gekocht werden. Die ausschlaggebende Rolle für die Gesamthöhe der Fluoridaufnahme spielt aber wohl das Trinkwasser, dessen F'-Gehalt in weiten Grenzen schwankt. Da die tägliche Gesamtdosis von 1,6 mg F' eine optimale Kariesprophylaxe zur Folge hat, und für den menschlichen Organismus als völlig unbedenklich angesehen werden kann (62), durch feste Nahrungsmittel allerdings ziemlich konstant 0,25-0,40 mg F' angeboten werden, sollte das Trinkwasser einen Fluoridgehalt von ca 1,0 mg/l F' aufweisen.

Das seit seiner Veröffentlichung durch H.T. DEAN u. Mitarb. im Jahre 1942 berühmt gewordene Diagramm, Abb. 1, zeigt, daß der Kariesbefall von 7 257 12-14 jährigen Schulkindern aus verschiedenen Städten der USA mit zunehmendem Fluoridgehalt des Trinkwassers zunächst steil abnimmt, um etwa ab 1,0 mg F' pro Liter ein optimales Niveau zu erreichen. Der Kariesbefall ist hier um etwa 60% geringer als bei Kindern aus vergleichbaren Nachbarstädten mit geringerem Fluoridgehalt, die als Kontrolle dienten.

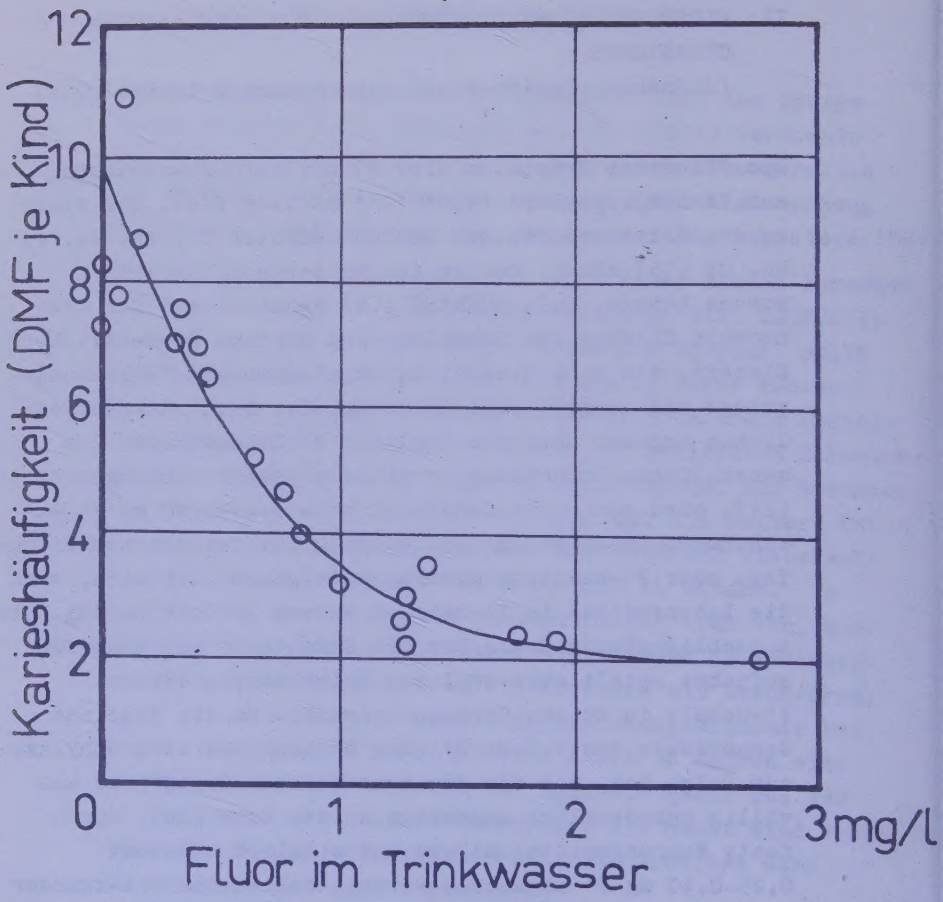

Abb. 1 : Ergebnis der statistischen Untersuchungen DEANs u. Mitarbeiter an 7237 12- bis 14 jährigen Schulkindern aus 21 Städten der USA über Kariesfrequenz, berechnet nach dem DMF-Index, in Abhängigkeit vom Fluorgehalt des Trinkwassers.
(DMF-Index : Anzahl kariöser (decayed), fehlender (missed), gefüllter (filled) Zähne).

Aus einer von F. J. Mc CLURE (46) aufgestellten Tabelle über die in verschiedenen Lebensaltern, sowohl aus der Nahrung, als auch aus 1 mg/l F' enthaltendem Trinkwasser aufgenommenen Fluormengen, errechnet sich ein Mittel von ca 0,02-0,07 mg F' pro kg Körpergewicht.
Das so mit fester und flüssiger Nahrung aufgenommene Fluor wird im Magen-Darm Kanal rasch und gut resorbiert (8). Die für die Resorption verschiedener Fluoride angegebenen Werte schwanken zwischen 40- und 98% (64). Im Magen-Darmtrakt werden von den leichtlöslichen anorganischen Fluoriden aus dem Trinkwasser ca 86-97% resorbiert, aus der Nahrung ca 80% (54).
Die pharmakologische Wirkung und physiologische Bedeutung eines Stoffes wird am ehesten in Grenzsituationen erkannt, entweder an einem Zuviel oder Zuwenig. Die außerordentliche Affinität des Fluors zum Skelettsystem, genauer gesagt zu den Hydroxylapatitkristallen der Hartgewebe, bestimmt sein Verhalten im Organismus. Über 99% des absoluten Fluorbetrages sind im Knochensystem und in den Zähnen zu finden (1).
Wird Fluor zusätzlich zugeführt, etwa durch eine Trinkwasserfluoridierung (TWF) von 1 mg/l F', so füllt sich zunächst ein etwa bestehender Fehlbetrag auf, wobei sich der Fluorgehalt des Blutserums auf ca 0,1 bis 0,2 mg % einstellt (24). Bei dieser Konzentration erfolgt eine optimale Schmelz- und Knochenbildung. Es ergeben sich allerdings Unterschiede zwischen Erwachsenen und Kindern in der Fähigkeit schnell ein "steady state" zwischen F'-Aufnahme und Ausscheidung zu erreichen. Man schätzt, daß sich dieses Gleichgewichtsniveau bei Erwachsenen nach ca 6 Wochen, bei 5-14 jährigen Kindern aber erst nach ca 3 Jahren eingespielt hat (77,54).
Liegt der Fluoridgehalt des Trinkwassers zwischen 1,5 und 2,0 mg/l F', so wird ein "steady state" durch vermehrte Ausscheidung, welche fast ausschließlich zu ca 94% durch die Nieren vorgenommen wird erreicht. Nur sehr wenig wird durch Stuhl, Schweiß und Speichel ausgeschieden.

Bei den obengenannten Werten 1,5-2,0 mg/l F' kommt es bereits zu leichten Graden des "mottled enamel" (gefleckter Schmelz), der aber auf Grund seiner mattweißen Farbe aesthetisch kaum störend wirkt und hinsichtlich seiner Härte dem normal gebildeten Schmelz nicht nachsteht.
Auch bei Niereninsuffizienz sind keine Schäden allgemeiner Art nachweisbar, die dem Fluor zur Last gelegt werden können (30). Nach R. WOHINZ (10) können, besonders bei höheren F'-Trinkwasserwerten, die Schmelzflecken durch Eiseneinlagerung braun bis schwarz werden und somit die Aesthetik der Zähne negativ beeinflussen. -
Bei Zähnen der ersten Dentition treten diese Fluoroseerscheinungen auch auf, wenn auch seltener und in nicht so ausgeprägter Form.
Erst bei einer über Jahre gehenden täglichen F'-Aufnahme von ca 6 bis 8 mg und darüber, wie sie normalerweise nur bei Arbeitern bestimmter Industriezweige (z.B. Aluminium-, Emaille-, Glas-, Rohphosphatindustrie) gefunden wird, ist die F'-Nierenclearance zu gering und es kann zur Skelettfluorose kommen. Nach F. J. Mc CLURE u. J. ZIPKIN (47) sollen rheumatoide Beschwerden durch Bänder-Calcifikationen eine Anfangsstufe sein, die sich bis zur Ankylose der Gelenke steigern können. Bei ganz extrem hohen F'-Aufnahmen, ca 10-80 mg/Tag über 10 bis 20 Jahre, kommt es auch zu pathologischen Veränderungen an den Weichgeweben wie Herz, Niere, Leber usw. (4).
D. HENSCHLER (31) berichtet, daß bei Behandlung des Morbus Paget, einem teilweisen Schwund der harten Knochensubstanz, oder bei Osteosklerosebehandlung, 6 Monate bis zu einem Jahr lang Fluormengen bis zu 320 mg/Tag (NaF) gegeben wurden. Dabei kam es lediglich in Einzelfällen zur vorübergehenden Versteifung der Gelenke. Änderungen der Stoffwechselleistung seien nicht aufgetreten. Das Kriterium für die toxikologische Breite der Fluoraufnahme wird also allein durch die Fluorose der Zähne und des Skelettsystems gegeben. Alle anderen Organe können ausgeklammert werden. Eine Zusammenstellung der häufigsten

Todesursachen ergab keinen Unterschied zwischen fluorfreien- und Fluorosegebieten (30).
Die Vitamine A, D, C und der B-Komplex, insbesondere aber Vitamin C, sowie eine proteinreiche Ernährung sollen nach H. J. SCHMIDT (64) bei Fluortoxikose mildernd wirken.
Akute Todesfälle durch Flußsäure oder andere F-Verbindungen in der Bauholz oder Glasindustrie durch einmalige hohe Fluorintoxikation von ca 5 000 mg werden von E. FASSKE (19) berichtet. Die Einnahme von geringeren Fluormengen um 2 000 mg wird dagegen zumeist überlebt und nur mit Übelkeit und Erbrechen beantwortet.

III. FLUOR UND SEIN KARIESPROPHYLAKTISCHER WIRKUNGSMECHANISMUS

Da die Untersuchungen DEAN'S und Mitarbeiter eine signifikante Zahnkariesreduktion durch Fluor ergaben, brachte man die Zahnkaries in Zusammenhang mit einem Zuwenig an Fluor. Die Karies ist aber keine Fluormangelkrankheit.
Man schreibt anderen Stoffen, wie z.B. Vanadin, Niob, Tantal, Molybdän, Chrom und Mangan, die ebenso wie Fluor, zumindestens in vitro, in das Apatitgitter der Hartsubstanzen des Schmelzes eindringen können, ebenfalls eine kariesprophylaktische Wirkung zu (73).
Auch Phosphate sollen diese Wirkung haben (41). Vor weiteren Ausführungen möchte ich eine Tabelle des Kariesbefalls im Laufe der Geschichte voranstellen, wie an Hand von Skelettbefunden festgestellt werden konnte (45).

Zeit:	Anteil kariöser Zähne in %:
Diluvium	0
Steinzeit	3
Bronzezeit	22
5. Jahrhundert	70
12. Jahrhundert	76
19. Jahrhundert	83
20. Jahrhundert	97-100

Bei der Frage nach den Ursachen der Karies steht man heute noch mehr oder weniger auf dem Standpunkt der gegen Ende des letzten Jahrhunderts entwickelten Säuretheorie des Amerikaners MILLER. Die Faktoren, die in der Ätiologie der Zahnkaries eine Rolle spielen, können nach R. NAUJOKS (52) in vier Gruppen zusammengefaßt werden.

Sie betreffen:

A: die Entwicklung, chemische Zusammensetzung und Struktur der Zahnhartsubstanzen.
(1 000 ppm F in den oberen 30 micron des Schmelzes)

B: die Mikroorganismen der Mundhöhle, insbesondere kariogene Stämme; bestimmte Streptokokken und Neisserien, weniger Laktobazillen.
(Versuch einer Impfung gegen Karies)

C: die Ernährung und Ernährungsgewohnheiten während der Gebrauchsperiode der Zähne
(Vermeidung niedermolekularer Kohlehydrate und Zwischenmahlzeiten)

D: den Kontakt der Zahnoberflächen mit Nahrungsbestandteilen und Mikroorganismen und die daraus resultierende Placques-Bildung.
(Mundhygiene)

In Klammern stehen jeweils Hinweise über die Möglichkeit die einzelnen Faktoren auszuschalten.

Die kariogenen Faktoren B, C und D ausschalten zu wollen, hieße u.a. eine generelle Umstellung der Ernährung, Weglassen der niedermolekularen Zucker, insbesondere in Zwischenmahlzeiten, und der zur Zeit üblichen Mundhygiene, - nur jeder zweite Deutsche besitzt überhaupt eine Zahnbürste -, erreichen zu wollen. Das ist praktisch nicht möglich.

Die Untersuchungen über die Möglichkeit einer Impfung gegen die Zahnkaries sind noch im Fluß.

Da die Zahnhartsubstanzen bevorzugt mit den Grundstoffen versorgt werden, die für ihren ungestörten Aufbau benötigt werden, besonders Kalzium und Phosphat, kann eine Hypomineralisation nur bei extremer Mangelernährung beobachtet werden. Eine besondere Rolle spielen hierbei die mit der Nahrung aufgenommenen Fluoride, was durch Fluoraufnahmestudien mit dem radioaktiven Isotop F 18 belegt werden konnte (42). In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, daß nach Y. ERICSSON u. C. MALMNAS (18) F' die Placenta prinzipiell durchschreiten kann. Bei höheren F'-dosen soll die Placenta eine gewisse Barriere-Wirkung Mutter-Kind haben (28).

Entgegen früheren Ansichten sind jedoch nach H. R. MÜHLEMANN (49) die während der Schmelzbildungsphase aus der Gewebsflüssigkeit in die Schmelzmatrix eingebauten Fluoridmengen, die außerdem wenig vom F'-Angebot abhängen (42) zu gering, um kariesprotektiv zu sein. Wesentlich ist vielmehr das Fluorid, das nach abgeschlossener Zahnkronenbildung prae- und posteruptiv zentripetal von der Schmelzoberfläche her eingelagert wird. Es handelt sich nach G. AHRENS (1) um einen Austausch von Fluorionen gegen Hydroxylionen, der ohne Strukturänderung des Kristallgitters des Hydroxylapatits nach folgender Formel abläuft:

$$Ca_{10}\,(PO_4)_6 \cdot (OH)_2 + 2F' = Ca_{10}\,(PO_4)_6 \cdot F_2 + 2\,OH'$$

Im lebenden Gewebe nimmt allerdings infolge Verringerung der interkristallinen Spalträume während der Schmelzmineralisation, bedingt durch die dichte Gewebestruktur, die Penetrationsfähigkeit des Schmelzes für Fluor ab, sodaß nur die oberflächlichsten Schichten einen erheblichen Fluorzuwachs zu verzeichnen haben. Erreicht diese Schmelzdecke in einer Schicht von 30 micron etwa 1 000 ppm F (= 0,1% F), so kann eine gesteigerte Kariesresistenz erwartet werden, weil der Schmelz gegen den Angriff organischer Säuren resistenter wird.

Da nach dem Massenwirkungsgesetz jeder chemische Vorgang einem Gleichgewicht zusteuert, muß auch nach dem Zahndurchbruch für eine lebenslange Fluorzufuhr durch direkten Kontakt mit der Schmelzoberfläche gesorgt werden, wenn diese oberflächliche Schicht ihren Gehalt von 1 000 ppm F' nicht verlieren soll. Der Fluorschutz ist also reversibel.

Neben der erhöhten Säureresistenz des Schmelzes war auch die Beobachtung interessant, daß kariöser Schmelz wesentlich mehr Fluorid aus der Umgebung aufnimmt als intakter Schmelz. Das bedeutet, daß Fluor gerade dort wo es insbesondere gebraucht wird, nämlich an der Stelle des kariösen Initialdefektes, akkumuliert und eine Remineralisation der Zahnhartsubstanzen durch Apatitbildung bewirken kann (34,48).

Nach dem Rekristallisationseffekt als zweitem möglichen Wirkungsmechanismus des Fluorions wird ein dritter Mechanismus diskutiert, der auf der Tatsache beruht, daß Fluor auf enzymatische Vorgänge in den auf den Zähnen haftenden Placques einwirkt. Dazu wiederum sind F'-Konzentrationen erforderlich, die im Speichelfluoridgehalt (ca 0,1 ppm) (1) niemals vorkommen, nämlich ca 2 mg/l zur Enolasehemmung (42). Diese Enolase wird im anaerob zur Brenztraubensäure führenden Glykolyseablauf benötigt. Durch die Fähigkeit der Placques Fluoride zu akkumulieren (6), - es wurden immerhin 6-179 µgF pro Gramm Naßgewicht gefunden (42) - kommt es jedoch zu Fluorkonzentrationen durch welche die bakterielle Säureproduktion gehemmt wird. Diskutiert wird in diesem Zusammenhang eine Blockierung der durch Magnesium aktivierten Enzyme Enolase und Hexokinase durch Komplexbildung des Magnesium mit dem Fluorion (71).

Da nach H. GRÄF (25) der Hygieniker im Gegensatz zum Toxikologen nicht die Giftigkeit eines Stoffes sieht, sondern die absolute Ungiftigkeit gewährleistet sehen will, ist es auf Grund der relativ geringen therapeutischen Breite des Trinkwasserfluorids von ca 0,8 bis 1,3 mg/l notwendig, vor einer künstlichen Fluoridzufuhr den natürlichen F'-gehalt der Trinkwässer des betreffenden Gebietes zu kennen, welcher von verschiedenen Faktoren abhängt.

B FLUORIDE IM TRINKWASSER

I HERKUNFT DES FLUORS IM WASSER

Fluor stellt als Element ein farbloses, stechend riechendes Gas dar. Man findet es über die ganze Erde verteilt. Dabei steht es mengenmäßig nach K.E. QUENTIN (58) mit o,o7% noch vor dem Chlor mit o,o5% an 13. Stelle der die Erdkruste zusammensetzenden Elemente, wobei allerdings zu berücksichtigen ist, daß die Erdkruste nur o,4% der Erdmasse ausmacht (1o). Wie die übrigen Halogene Chlor, Brom, Jod stellt es ein sehr reaktionsfähiges Element dar. Auf Grund dieser außergewöhnlichen Reaktionsfähigkeit kommt Fluor in der Natur nie frei vor, sondern immer nur in einfachen oder komplexen Verbindungen mit anderen Elementen als Fluorid.
"Tales sunt aquae qualis terra per quam fluunt". In dieser von Plinius erkannten Gesetzmäßigkeit wird nach K.E. QUENTIN die Hauptursache für den F'- Ionengehalt des Wassers liegen.
Da die Bodenverhältnisse, durch die das Wasser fließt, insbesondere durch ihre mineralogische Zusammensetzung bestimmt sind und diese ihrerseits wieder in Beziehung zur geologischen Formation stehen, werden wir in erster Linie hier nach Faktoren suchen müssen, welche die Fluoridmenge im Wasser bestimmen.
Fluorit oder Flußspat, CaF_2, ist das am weitesten verbreitete fluorhaltige Mineral. Es kommt vor auf eigenen hydrothermalen und pneumatolytisch-hydrischen Gängen und auf metasommatischen Lagern als Begleitmineral von Quarzit (Sandstein), Baryt (Schwerspat) und Calcit (Kalkspat). Flußspatgänge sind nach C. W. CORRENS (1o) in Deutschland im Harz, Thüringer Wald, Vogtland und in der Oberpfalz zu finden. Als Fluormineralien sind weiter zu nennen Apatit, Topas, Kryolith, Muskovit, Paragonit, Phlogopit und Biotit.

Ungefähr 25% der Erdoberfläche werden von magmatischem Gestein, das aus einem Schmelzfluß erstarrt ist und ca 75% von Sedimentgestein, das aus Verwitterungsprodukten

mechanisch oder chemisch-biologisch gebildet wurde, bedeckt (10). Insbesondere die magmatischen Gesteine sind Träger von Fluor. Sie sind allerdings sehr mannigfaltig, weil sich die Schmelze durch Entmischen im flüssigen Zustand, oder durch Zumischen fremder Gesteine, durch Absinken oder Abquetschen der zuerst ausgeschiedenen Kristalle, sehr verändern kann. S. KORITNIG (44) gibt für Eruptivgesteine einen durchschnittlichen Fluorgehalt von 0,070 Gewichts% an.

Das Studium der Minerale in diesen Gesteinen zeigt, daß die hydroxylhaltigen Minerale, vor allem Glimmer und Hornblenden, wesentlich für den relativ erhöhten Fluoridgehalt in den Tiefengesteinen, in der geologischen Einteilung die erste Gruppe der magmatischen Gesteine, verantwortlich sind. Als Mineralkomponente in den Gang- und Ergußgesteinen spielen das oben genannte Fluorit und die F-haltigen Apatite die größte Rolle. Da für die überwiegende Menge des Fluors im magmatischen Gestein aber keine Mineralkomponente festzustellen ist, die als Fluorträger in Betracht kommen, nimmt man zur Erklärung dieses Befundes an, daß eine rasche Erstarrung der Ergußgesteine eine vollkommene Entgasung verhindert, ein Teil des Fluors daher in den Kristallen der Grundmasse eingeschlossen ist (zit. nach 52).

Im Zuge des Fluorkreislaufs, den S. KORITNIG (44) beschreibt, gelangt fast sämtliches Fluor, das bei der Verwitterung der Eruptivgesteine in Freiheit gesetzt wird, in die Sedimentgesteine. Nur wenig, 0,035%, verbleibt in den Meeren. Der gleiche Autor gibt für Sedimentgesteine einen mittleren Fluorgehalt von 0,065 Gewichts% an. In den klastischen Sedimenten (griech. klazein - zertrümmern) z.B. Sandsteine, Tone, Gerölle, spielen die Glimmer, hier wiederum Muskovit, die Hauptfluorquelle.

Träger des Fluors im Kalk (Muschelkalk) und Dolomit ist neben dem Fluorapatit das Kalziumfluorit (Flußspat = CaF_2) (64).

Nach C. W. CORRENS (10) ist Fluor in den Sedimenten neben dem Vorkommen in den Glimmern auch an die Phosphate gebunden. Im Einzelnen haben Sedimente nach S. KORITNIG (44) folgenden mittleren Fluorgehalt:

1. Dolomite	0,018%
2. Sandstein	0,027%
3. Kalke	0,035%
4. Tonschiefer	0,074%

Fluoriduntersuchungen von Trinkwässern, die von Th. v. FELLENBERG (20) in der Schweiz, von G. HENKEL (29) in Thüringen, von D. TOMIC (70) in Jugoslawien, von U. HERMANNS (32) im Bonner Raum und von K. E. QUENTIN (55) im Bayrischen Raum durchgeführt wurden, zeigen eine deutliche Abhängigkeit des Fluoridgehaltes von der geologischen Formation auf.

Den Fluorgehalt des Wassers in Abhängigkeit von verschiedenen geologischen Formationen in der Schweiz zeigt folgende Tabelle von Th. v. FELLENBERG (20), die allerdings erstaunlich hohe Werte aufweist.

Formation:	Mittlerer Fluorgehalt in mg/l:
1. Quartär	
Alluvium	0,103
Diluvium	0,144
2. Tertiär	0,157
3. Kreide	-
4. Jura	0,178
5. Trias	(0,705)
Keuper	0,292
Muschelkalk	0,680
Buntsandstein	(ca 0,9)
6. Perm	-

Von FELLENBERG's Untersuchungen ist weiterhin zu entnehmen, daß sich der Fluorgehalt direkt proportional zum Alter der einzelnen Formationen verhält. Nach K. E. QUENTIN (58) u.a. ist diese These aber generell nicht haltbar.

So wird z.B. der F'-Gehalt des Wassers auch vom durchwanderten Nebengestein beeinflußt, so-daß,wie Untersuchungen der Triasformation zeigen (29), Muschelkalk und Buntsandsteingebiete mit Beziehung zu Salzlagerstätten deutlich höhere F'-Werte aufweisen.

D. TOMIC (70) in Jugoslawien und A. J. KLUCZK mit K. KREUSSER (37) im Spessart, fanden, daß der Härtegrad bzw. der Kalkgehalt der Wässer in Beziehung zu ihrem Fluoridgehalt steht. In Jugoslawien lagen die Werte bei weichen bis mittelharten Trinkwässern bei 0,03-0,1 mg/l F', in harten beliefen sich die Mittelwerte auf ca 0,3 mg/l F'. Eine Mittelwertzusammenstellung von 10 deutschen Städten über den Zusammenhang der Gesamthärte des Wassers und dessen Fluorgehalt gibt folgende Tabelle wieder (zit. n. J. J. SCHMIDT 1967)

Fluoridgehalt in mg/l	Gesamthärte in D.H.	Karbonathärte
0,00	9,44	7,6
0,05	12,89	8,93
0,10	14,64	9,58
0,15	13,91	9,86
0,20	17,52	12,2
0,30	22,98	13,2

Daß der Fluorgehalt des Wassers mit der Tiefe einer Quelle zunimmt hat H. NOMMIK (zit. n. D. WOLTER u.a. 1967, H. J. SCHMIDT 1967) in einigen tausend Einzeluntersuchungen in Schweden festgestellt. K. E. QUENTIN (58) und D. WOLTER u. Mitarb. (75) bejahen diese Feststellung zwar,aber mit Einschränkungen. So fand D. WOLTER et al. ein ganz erheblich geringeres Ansteigen des F'-Gehaltes mit der Brunnentiefe als H. NOMMIK, wobei sich WOLTERS Werte allerdings nur auf zahlenmäßig geringeres Untersuchungsmaterial stützen können.

	Brunnentiefe in m:	F'-Gehalt in mg/l:
nach NOMMIK:	0	ca 0,15
	40	ca 0,8
nach WOLTER et al.	0	ca 0,15
	40	ca 0,23

Wenig untersucht war bisher der Einfluß der Niederschlagsmenge auf den Fluoridgehalt des Wassers. Nach G. HENKEL (29) reagieren die Quellen des Muschelkalk-, Keuper- und Schiefergebietes im Gegensatz zu denen im Buntsandstein rasch auf Niederschläge. Die Fluorwerte sind dort stärkeren Schwankungen unterworfen. Die Höhe der Niederschläge beeinflußt allerdings nicht in jedem Fall den Fluoridgehalt des Trinkwassers.

Jahreszeitliche Schwankungen werden von den meisten Autoren (75,29,32) mit etwa $\pm$ 0,05 mg/l F' angegeben. Teilweise erreichen diese Schwankungen auch einen erheblich größeren Wert. Im Winter werden meist höhere Werte ermittelt (67).

Aus bisher unbekannten Gründen ist der Fluorspiegel in einzelnen Jahren einheitlich höher (29).
U. HERMANNS (32) berichtet, daß in einem Gebiet in dem infolge landwirtschaftlicher Nutzung dem Boden große Mengen Kunstdünger zugeführt werden, mit einer gewissen Erhöhung des Fluorgehaltes zu rechnen ist. Die Werte erreichen aber bei weitem nicht die vom kariesprophylaktischen Standpunkt geforderte Höhe.

Auch Abfallprodukte, die in Form fluoridhaltiger Gase (HF, SiF_4, H_2SiF_6), z.B. aus Betrieben der Aluminium-, Glas-, Superphosphat- und Flußsäure verarbeitenden Industrie in der Umgebung niedergeschlagen werden, sollen für eine allerdings nur geringe Fluoriderhöhung im Trinkwasser verantwortlich sein (60).

Es läßt sich auf Grund der zusammentreffenden verschiedenen Faktoren wie geologische Struktur, Eigenart der Grundwasserführung, durchflossenes Nebengestein, Niederschlagsmenge und deren jahreszeitliche Verteilung, lokale Einflüsse wie die angeführte künstliche Bodendüngung oder Niederschläge in der Nähe fluorverarbeitender Industrie zwar kein allgemeingültiges, genau vorausbestimmbares Kriterium für den Fluoridgehalt des Wassers angeben, man wird aber doch für Gebiete, die nur von wenigen der oben genannten Faktoren bestimmt werden, etwa für reine Buntsandstein oder Muschelkalkformationen, einen Erwartungswert für den F'-Gehalt des Wassers vorhersagen können.

Da aber Untersuchungen der Gegebenheiten in Deutschland nach oben genannten Kriterien, insbesondere hydrogeologische Untersuchungen, nicht vorliegen bzw. technisch noch nicht möglich sind, muß im Hinblick auf eine Trinkwasserfluoridierung (TWF) eine möglichst genaue Einzeluntersuchung der Trinkwässer durchgeführt werden, damit die therapeutische Breite des Fluors weder unter- noch überschritten wird.

Zum Schluß dieses Kapitels sollen Mineralwässer besprochen werden, da sie eine Sonderstellung unter den Trinkwässern einnehmen. Der Gesamtionengehalt beträgt laut Definition mindestens 1 000 mg/l und liegt somit wesentlich höher als der normaler Trinkwässer. Untersuchungen der Mineralwässer in Deutschland (55,56,59) bestätigten die Annahme, daß bei allgemein erhöhtem Ionengehalt auch der des Fluorions beträchtlich ansteigt.

Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Meerwasser, das ebenfalls einen erheblich höheren Ionengehalt als normales Trinkwasser aufweist. Der Fluoridgehalt liegt hier äußerst konstant bei 1,2-1,4 mg/l (56).

Die meisten deutschen Mineralwässer sollen jedoch unter 2 mg/l F' liegen (55).

Einige Mineralwässer seien aufgeführt: (55,56)
Werte in mg/l F'

Aachen (Kaiserquelle)	2,70	(53,2°C)
Wildbad (Thermalquelle)	1,12	(39,4°C)
Füssing (Therme)	4,90	(52,5°C)
Bad Wiessee (König Ludwig III Quelle)	17,40	(21,0°C)
Bad Brückenau (Wernazer Quelle)	0,08	(Säuerlinge)
Bad Kissingen (Schönborn Sprudel)	0,09	
Bad Göggingen	1,05	Jod-Schwefel
Kunzing (Quelle)	6,51	od Natrium-Chlorid
Bad Wiessee (Wilhelmina Quelle)	17,20	Alkali Quellen

Von insgesamt 55 Mineralquellen im Bayrischen Raum haben nach K. E. QUENTIN (56) 20% einen F'-Gehalt von über 1,0 mg/l. Geht man vom Quellencharakter aus, so ist festzustellen, daß die Säuerlinge (pH unter 6) zu den fluorarmen Quellen zählen, wohingegen die alkalischen Schwefelquellen (ca pH 7,5 bis 8) (56) fluorreich sind. Einflüsse die mitbestimmend auf den F'-Gehalt wirken, dürften in erster Linie die Löslichkeitsbedingungen in der Tiefe und die Sekundärreaktionen des an die Erdoberfläche aufsteigenden Wassers sein. Das Erstere wird bestimmt durch die unterschiedliche Löslichkeit der verschiedenen Fluorverbindungen z.B. lösen sich bei 18°C in 100 g Lösung 4,22 g Natriumfluorid, aber nur 0,0016 g Kalziumfluorid. Weiterhin wird die Temperatur des lösenden Wassers maßgebend sein. Bei Thermalquellen, aus hydrothermalen Gängen in Spalten an die Oberfläche austretende Wässer, ist somit ein hoher F'-Wert zu erwarten, was auch meist bestätigt werden kann (siehe Tabelle: Aachen, Wildbad, Füssing).

Durch Sekundärreaktion mit bestimmten Gesteinsarten kann vom ursprünglichen F'-Gehalt wieder etwas verloren gehen.

Da Eruptivgesteine dem Wasser höhere F'-Werte mitgeben

können, schloß man bei fluoridreichem Wasser auf iuvenile, im anderen Fall aber auf vadose Herkunft. Dies erscheint aber nur in wenigen geologisch eindeutigen Fällen berechtigt (2).

II ERGEBNISSE FRÜHERER FLUORID-UNTERSUCHUNGEN IN DEUTSCHLAND

Seitdem man die Bedeutung des Fluors für die Zahngesundheit erkannt hat, insbesondere der Fluoridmenge die im Trinkwasser enthalten ist und da wie berichtet durch die feste Nahrung relativ konstante Fluormengen vom menschlichen Organismus aufgenommen werden (21), ist man in der ganzen Welt darangegangen sogenannte Fluorkarten zusammenzustellen. In Amerika sind fast alle Wässer untersucht und die Gesundheitsbehörden können Auskunft erteilen. In Europa wurden mehr oder weniger regionale Gebiete untersucht und es bestehen somit im Hinblick auf eine TWF oder andere Fluoridierungsmaßnahmen noch keine ausreichenden Unterlagen.

In Deutschland veröffentlichte G. GAD u. E. FÜRSTENAU 1954 (23) eine Karte über den Trinkwasserfluoridspiegel in Deutschland. Es wurden aus 141 Städten insgesamt 226 Proben von Leitungswasser, nicht Rohwasser, untersucht nach einem modifizierten Zirkon-Alizerin-Verfahren mit Farbvergleich nach einer Stunde mit speziell entwickelten Standardfarblösungen. Nur in Zweifelsfällen wurden die Bestimmungen durch Vorbehandlung der Proben mittels Destillation wiederholt, wobei fast immer der gleiche Wert gefunden wurde. Die Untersuchungsergebnisse wurden eingeteilt in Gruppen von

A: 0-0,1 mg/l F'
B: 0,1-0,2 mg/l F' und
C: über 0,2 mg/l F',

wobei Gruppe B die meisten Werte aufwies. In nur 6 Fällen, in denen Oberlahnstein mit 0,6 mg/l F' den höchsten Wert

aufzeigte, lagen die Werte über 0,4 mg/l F'.

Geologisch bedingte Regelmäßigkeiten konnten nicht festgestellt werden.

Weitere Untersuchungen über den Fluoridgehalt des Wassers wurden von K. HERMESMEYER (33), H. KAUFFMANN u. L. HOSCH (36) und von HAACK u. ZIMMERMANN (26) in Nordrhein-Westfalen durchgeführt, wobei ca 80% der Wässer einen Fluoridgehalt zwischen 0,10 und 0,15 mg/l aufwiesen. Der Bonner Raum und das Neuwieder Becken wurden 1963 von U. HERMANNS (32) untersucht. Während Ersterer genauso wie die übrige Bundesrepublik fluordefizitäres Wasser aufwies, beliefen sich die Werte im Neuwieder Becken, geologisch gesehen ein Ausbreitungsgebiet der Bimssteintuffe der alluvialen Vulkaneifel (Laacher See), auf 0,46 bis 1,78 mg/l F'. Somit wurde ein größeres zusammenhängendes Gebiet aufgezeigt, in dem der natürliche F'-Gehalt des Wassers bereits Werte erreicht, die in kariesprophylaktischem Sinn wirksam sind.

Für das Gebiet München-Oberbayern stellt K. E. QUENTIN (56) eine Fluorkarte zusammen.

Die Gebiete der DDR sind größtenteils sehr genau untersucht. Einzelne Landstriche wurden entdeckt, die zu bestimmten Jahreszeiten einen natürlichen F'-Gehalt von 1,0 mg/l aufwiesen. Die Untersuchungen von G. HENKEL (29) in Thüringen, durchgeführt von 1958 bis 1964 dürften im Hinblick auf besondere geologische, hydrologische und meteorologische Einflüsse mit die genauesten sein, die aus Deutschland vorliegen.

Im Zeitraum Juli bis September 1952 wurden von RUMLER (61) Trinkwässer aus Verbraucherzapfhähnen von 37 saarländischen Orten auf ihren Fluoridgehalt untersucht. Von diesen 37 untersuchten Wässern wiesen 24 einen Gehalt von 0,01-0,05 mg/l F' auf. Bei 13 Wässern lagen die Werte zwischen 0,05 und 0,09 mg/l F'.
Höhere Fluoridwerte ergaben sich bei gleichzeitigen Untersuchungen von saarländischen Mineralwässern.

Grenzlandsprudel Ralingen		0,150 mg/l F
Rilchinger Sprudel:	Amandusquelle (Rohwasser)	0,264 mg/l F
	Amandusquelle (Reinwasser)	0,224 mg/l F
	Augustaquelle	0,550 mg/l F

Wenn auch durch diese Untersuchungen ein Ausblick auf das fluordefizitäre Trinkwasser des Saarlandes gegeben war, so sollten jetzt im Hinblick auf eine TWF oder andere Fluorprophylaxe-Maßnahmen eine größere Zahl von Wasseruntersuchungen auch im noch nicht untersuchten angrenzenden Gebiet der Pfalz angestellt werden, um eine genauere Auskunft über die heutige Fluorbilanz dieser Gebiete geben zu können.

Interessant war auch der Versuch festzustellen, ob und wie der geologische Charakter einzelner Gebiete Einfluß auf die Fluor-Ionenkonzentration der Wässer nimmt.

C EIGENE UNTERSUCHUNGEN ÜBER DEN FLUORIDGEHALT VON TRINKWÄSSERN

I METHODIK

Unter den verschiedenen Methoden zur Fluoridbestimmung im Wasser sind gegenwärtig die kolorimetrichen Methoden am besten. Sie beruhen auf einer Reaktion zwischen Fluorionen und Zirkoniumionen unter Bildung eines farblosen Komplexions (ZrF_6^{--}) (69), wodurch die rote Zirkon-Alizarin oder Zirkon Eriochromcyanin-Farblösung ausgebleicht wird.
Diese Farbabnahme wird visuell (z.B. LAMAR-Methode, SCOTT-SANCHIS-Methode zit. n. U. HERMANNS 1963) durch Vergleich mit Fluorstandardlösungen im Intervall von 0,05 mg/l F', denen die gleiche Indikatormenge zugesetzt wurde, oder durch Vergleich mit Standardfarbscheiben nach einer Stunde bestimmt, oder photometrisch (z.B. nach MEGREGIAN-MAIER (50)) gemessen.

Diese Verfahren wurden von mehreren Autoren (COX and DIRKS, COOKE, DIXON, SAWYER, PALIN (11) THATCHER, BENGER zit. n. (32) u.a. hinsichtlich Genauigkeit, Schnelligkeit der Bestimmung und Unempfindlichkeit gegenüber anderen Ionen verbessert. Meist weisen die Methoden eine Genauigkeit von ± 0,05 bis ± 0,02 mg/l F' im Meßbereich von 0,0 bis ca 2,0 mg/l F' auf. Im Gegensatz zu der Ausbleichreaktion beim Zirkon-Alizarin bzw. Eriochromcyanin-Verfahren kommt es bei der Reaktion zwischen Fluorid und einer roten Chelatverbindung aus Cer oder Lanthan mit Alizarinkomplexan zur Bildung einer blauen Farbe, also zu einer positiven Farbreaktion.
(R. BELCHER, M. A. LEONHARD und T. S. WEST zit. n. (57))

Diese Methode soll auch zur Wasseranalyse, insbesondere aber für Bestimmungen im Mikrogrammbereich, noch weiter ausgebaut werden, weil sie sehr empfindlich und wenig störanfällig ist.

Da die Fluoridbestimmungsmethoden in unterschiedlichem Maße durch "interferring substances", störende Fremdionen, wie z.B. Al^{+++}, Cl^{-}, Fe^{+++}, $Ca^{++}CO_3^{--}$, PO_4^{---}, SO_4^{--} u.a. beeinflußt werden, ist es bisweilen notwendig in einer Isolierungsphase diese Fehlerquelle zu beseitigen. Die Wasserdampfdestillation nach WILLARD u. WINTER (72) wurde am häufigsten angewendet. Für Serienanalysen ist sie aber auf Grund ihres großen Aufwandes an Apparaturen und Arbeitszeit ungeeignet (4). Eine abgewandelte Fluordestillation stellt die Isothermdestillation nach H. W. WHARTON (1962), auch als Mikrodiffusion bezeichnet dar, die u.a. von J. BÄUMLER (3) und K. E. QUENTIN (57) beschrieben wird. Der Zeitaufwand ist zwar beträchtlich, die Diffusionsdauer beträgt allein 24 Stunden, der Apparateaufwand ist aber erheblich geringer. Ferner ist die Störanfälligkeit durch Fremdionen, die z.B. bei der Wasserdampfdestillation aus der Probe ins Destillat mitgerissen werden können, hier geringer.

Einfachere Möglichkeiten die störenden Ionen zu beseitigen, bzw. sie unter einem Schwellenwert zu halten, der bei der Bestimmung nicht stört, bestehen einmal darin, die Probe mit aqua dest. z.B. auf die Hälfte zu verdünnen oder bei den visuellen Methoden zu den Standardlösungen die störenden Ionen der Proben beizufügen.

Die für unsere Fluoridbestimmung angewandte SPADNS-Methode wurde von E. BELLAK u. P. J. SCHOUBOE beschrieben (5). Sie gehört zu den U.S. Standard Methoden (69).
Die Stadt Basel, welche hinsichtlich der TWF mit die größte Erfahrung in Europa hat, kontrolliert seit 1960 den natürlichen und seit 1962 den künstlichen Trinkwasserfluoridgehalt ebenfalls mit der SPADNS-Methode (3).

Folgende an die Analysenmethode gestellte Anforderungen sollten erfüllt werden:

1. Hinreichende Genauigkeit von ca ± 0,02 mg/l F' im zu erwartenden Konzentrationsbereich von ca 0,0 bis 1,5 mg/l F'
2. Geringe Störanfälligkeit durch Fremdionen
3. Schnelles Erreichen des Reaktionsgleichgewichtes
4. Stabilität der Reagentien
5. Einfaches Verfahren

ad 1: Die SPADNS-Methode ist bei einer Fluoridkonzentration von 0,02 bis 1,4 mg/l Wasser anwendbar bei einer Genauigkeit von ca ± 0,02 mg/l F' (69).

ad 2: Die Konzentration der störenden Ionen, welche bei einem Fluoridgehalt des Wassers von 1,0 mg/l einen Fehler von ± 0,1 mg/l erzeugen, wird wie folgt nach den U.S. STANDARD METHODS (69) angegeben:

störende Ionen		Konzentration mg/l	Fehlerart
Alkalität als $CaCO_3$		5000	-
Aluminium	Al^{+++}	0,1 (s. Anm. A:)	-
Chlor	Cl^-	7000 (s. Anm. B:)	+
Eisen	Fe^{+++}	10	-
Hexamethaphosphat	$(NaPO_3)_6$	1,0	+
Phosphat	PO_4^{---}	16	+
Sulfat	SO_4^{--}	200	+

+ = täuscht Fluor vor

A: Al^{+++} bei sofortigem Ablesen. Die Fehlergrenze wird größer mit zunehmender Zeitdauer (nach 2 Stunden 3,0 nach 4 Stunden 30,0).

B: Aktives Chlor muß vollständig mit Arsenit-Lösung entfernt werden.

ad 3: Das Reaktionsgleichgewicht ist nach wenigen Sekunden erreicht, sodaß ein sofortiges Ablesen erfolgen kann.

ad 4: Die Reagentien sind gebrauchsfertig gemischt und vor direktem Sonnenlicht geschützt, mindestens 2 Jahre haltbar.

ad 5: Da die Toleranzgrenze für störende Fremdionen so hoch liegt, daß sie von hiesigen Trinkwässern normalerweise nicht erreicht wird und auch laut Trinkwasseraufbereitungsgesetz nicht erreicht werden darf, ist die SPADNS-Methode direkt, d.h. ohne vorherige Isolierungsphase anwendbar und auf Grund ihrer einfachen und schnellen Handhabung mit der Laborpersonal schnell vertraut gemacht werden kann, im Hinblick auf eine TWF für laufende Kontrolluntersuchungen geeignet.

Reagentien (69)

1. Standardfluoridlösung (zur Aufstellung der Eichkurve)

Es werden 0,2210 g Natriumfluorid p.A. in aqua dest. gelöst und bis zu 1000 ml aufgefüllt (1 ml = 0,1 mg F^-). 100 ml dieser NaF-Lösung werden bis zu 1000 ml mit aqua dest. verdünnt (1 ml = 0,01 mg F^-).

2. Spadns-Lösung

0,958 g Sulfanilsäureazochromotrop werden in 500 ml aqua dest. gelöst. Die Lösung ist, vor direktem Sonnenlicht geschützt, unbegrenzt haltbar.

3. Zirkon-Lösung

0,133 g $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (Zirkonoxychlorid) werden in ca 25 ml aqua dest. gelöst und nach Zugabe von 350 ml konz. HCL auf 500 ml mit destilliertem Wasser aufgefüllt.

4. Zirkon-Spadns-Lösung

Gleiche Mengen Spadns- und Zirkon-Lösung werden zu einem einzigen Reagenz gemischt, das mindestens 2 Jahre haltbar ist.

5. Vergleichslösung

10 ml Spadns-Lösung werden mit 100 ml dest. Wasser verdünnt. Diese Lösung wird mit 10 ml Salzsäure (7 ml konz. HCL + 3 ml H_2O) gemischt. Dieses Gemisch ist stabil und kann immer wieder zur Einstellung des Nullpunktes am Photometer verwendet werden.

6. Natriumarsenit-Lösung

5,0 g (4,968) $NaAsO_2$ werden in 1000 ml aqua dest. gelöst.
Vorsicht giftig!!
Ein Tropfen Arsenit-Lösung reagiert mit ca 0,1 mg freiem Chlor.

Geräte:

1. Photometer, grün-gelb Filter 550-580 nm.

Wir verwendeten den Hg-Filter 578 nm und Küvetten von 20 mm.
Der Vorteil des Hg-Lichtes gegenüber einem mit Glühlampe und Filter arbeitenden Spektrophotometer ist die absolute Konstanz der Wellenlänge des Lichtes, die hier als Naturkonstante des Hg-Spektrums gegeben ist. Bei stark verdünnten Analysenlösungen, die bei uns auch zu erwarten sind, ist das für die Photometrie grundlegende LAMBERT-BEER-sche Gesetz nur erfüllt, wenn neben konstanter Küvettendicke auch die Wellenlänge absolut konstant ist.

$E = \varepsilon \cdot d \cdot c$ $\qquad \varepsilon = f \cdot (\lambda)$

E = Extinktion

ε = molarer Extinktionskoeffizient, eine von der Wellenlänge (λ) abhängige Stoffkonstante.

d = Küvettendicke (bzw. Schichtdicke der Lösung).

c = gesuchte Konzentration des Stoffes in der Lösung.

2. Thermostatisiergerät: zur Thermostatisierung aller zur Bestimmung benötigten Lösungen.

Zur Methodik der Bestimmung

Alle Lösungen müssen thermostatisiert werden. Wir brachten alle zu den Bestimmungen verwendeten Lösungen auf 22°C. Werden keine thermostatisierten Küvetten verwendet, so muß der Blindwert nach ca 2 Messungen neu eingefüllt werden. Bei Anwesenheit von aktivem Chlor gibt man die Arsenitlösung vor der Reagenzlösung hinzu und läßt reagieren. Es empfiehlt sich eine Vergleichsprobe mit Zinkjodidstärke auf Chlor zu prüfen, ob genügend Arsenitlösung vorhanden ist. Beim Ansetzen von neuen Reagenzlösungen muß eine neue Eichkurve angefertigt werden.
Zu 50 ml der eventuell vorbehandelten Probe gibt man nach dem Einstellen der Temperatur, bei uns geschah dies in Erlenmeyerkolben, die im Wasserbad konstant auf 22° ± 0,1°C gehalten wurden, 10 ml der ebenfalls thermostatisierten ZIRKON-SPADNS-Lösung hinzu und schüttelt gut um. Dann mißt man sofort in 20 mm Küvetten die Extinktion am Photometer gegen den Nullwert der auch auf 22°C eingestellten Vergleichslösung. Als Filter verwendet man Hg 578 nm. Die Werte werden aus der noch zu besprechenden Eichkurve abgelesen.

Zunächst wird mit Hilfe der Standardfluoridlösungen durch bestimmte Verdünnung mit aqua dest. im Bereich von 0,02 bis 1,40 mg/l F' eine Eichkurve aufgestellt.

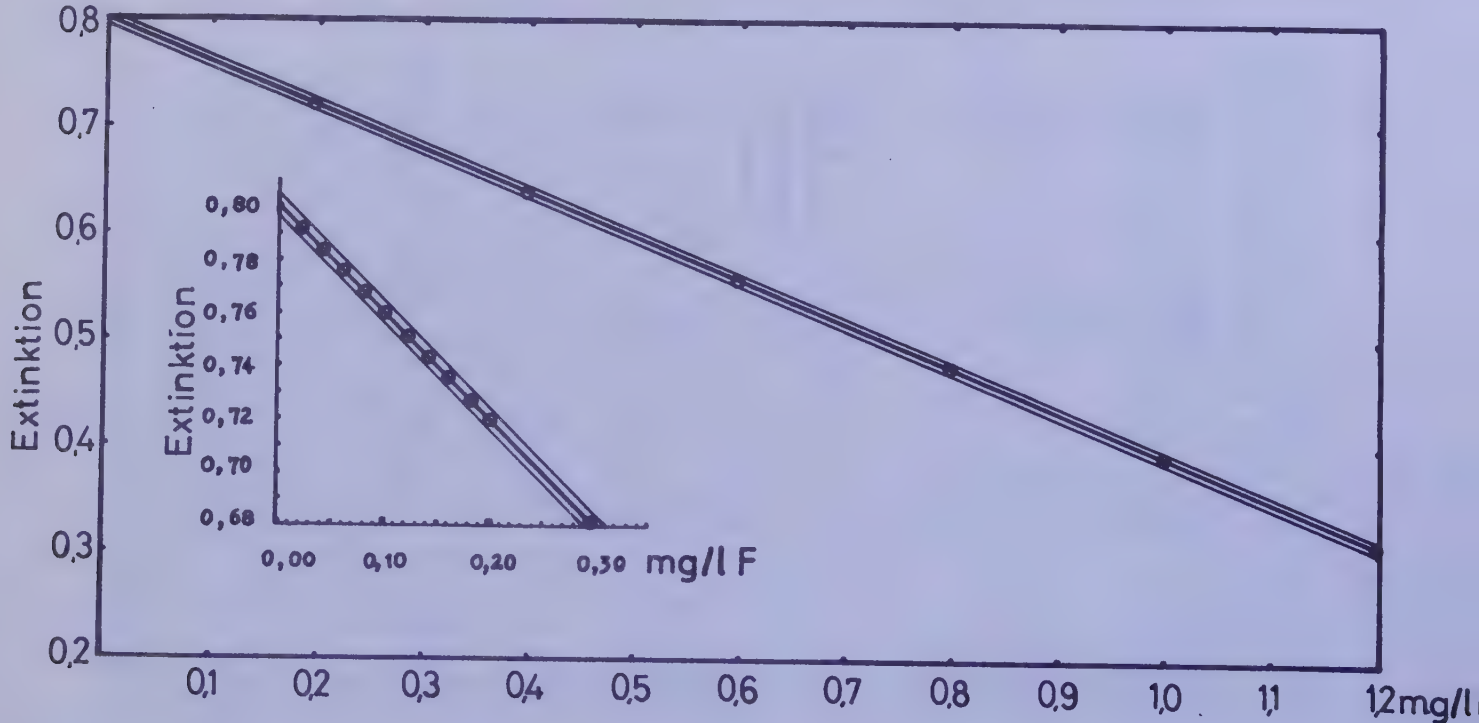

Abb. 2 : Eichkurve bei den Versuchsbedingungen: 22°C, Hg-Filter 578 nm, Küvettendicke 20 mm

Die Standardfluoridlösung enthält 10 mg/l F'

(221,0 mg NaF = 100,0 mg F)

Werden 5 ml Standardfluoridlösung (1 ml = 0,01 mg F) mit aqua dest. aufgefüllt bis zu 250 ml, so ergibt sich eine Fluoridkonzentration von 0,2 mg/l F', für die als Extinktionswert am Photometer 0,720 abgelesen werden konnte. Entsprechend wurde folgende Tabelle aufgestellt:

Standard-fluorid-Lsg. (10 mg/l F') in ml	aufgefüllt mit aqua dest. bis zu : (in ml)	mg/l F'	Extinktion am Eppendorf Werte ± 0,005
5	250	0,2	0,720
10	250	0,4	0,640
15	250	0,6	0,560
20	250	0,8	0,480
25	250	1,0	0,390
30	250	1,2	0,310
35	250	1,4	0,230
1/10 Standard-fluorid-Lsg. (1 mg/l F') in ml			
5	250	0,02	0,792
10	250	0,04	0,784
15	250	0,06	0,776
20	250	0,08	0,768
25	250	0,10	0,760
30	250	0,12	0,752
35	250	0,14	0,744
40	250	0,16	0,736
45	250	0,18	0,728

Die Extinktionsergebnisse schwankten im Schnitt um ± 0,005, was einer Genauigkeit von ± 0,0125 mg/l F' entspricht.

Die Literaturangaben über die Genauigkeit der SPADNS-Methode konnten somit bestätigt werden (69).

Eine Extinktionsmessung von aqua dest. brachte folgendes Ergebnis:

		Extinkt.	
Aqua dest.:	Ionenaustauscher	0,794 =	0,02 mg/l F'
	destilliert	0,796 =	0,015 mg/l F'

Da also fluorfreies Wasser bereits eine Extinktion von ca 0,795 ergibt, was nach unserer Eichkurve einem Fluoridgehalt von 0,02 mg/l entspricht, ist die SPADNS-Methode für Fluorwerte unter 0,02 mg/l nicht mehr geeignet. Für den Sinn unserer Fluoriduntersuchungen ist diese Tatsache aber unerheblich.

Bei Zugabe von aktivem Chlor ergibt sich eine deutliche Blaufärbung mit Zinkjodidstärke, die nach Zugabe einiger Tropfen Natriumarsenit-Lsg. verschwand. Ein Tropfen Na-Arsenit-Lösung reagiert mit ca 0,1 mg freiem Chlor (69). Da laut Trinkwasserverordnung (14) in Ausnahmefällen kurzzeitig maximal 0,6 mg/l zugelassen sind, werden bei einer Probemenge von 50 ml höchstens 3 Tropfen einer zehnfach verdünnten Natrium-Arsenit-Lösung gebraucht. Bei einer kein aktives Chlor enthaltenden Probe ergab sich:

ohne Natriumarsenit-Lsg	Extinkt.: 0,777 =	0,06 mg/l F'
mit 4 Tropfen Natriumarsenit-Lsg	0,770 =	0,07 mg/l F'

Die Natriumarsenit-Lösung täuscht also in geringem Maß Fluor vor.

Bei den ca 200 von uns durchgeführten Fluoriduntersuchungen ergab sich, da jede Probe doppelt bestimmt wurde, im Schnitt eine Differenz zwischen Erst- und Zweituntersuchung von etwa $\pm$ 0,01 mg/l F'.

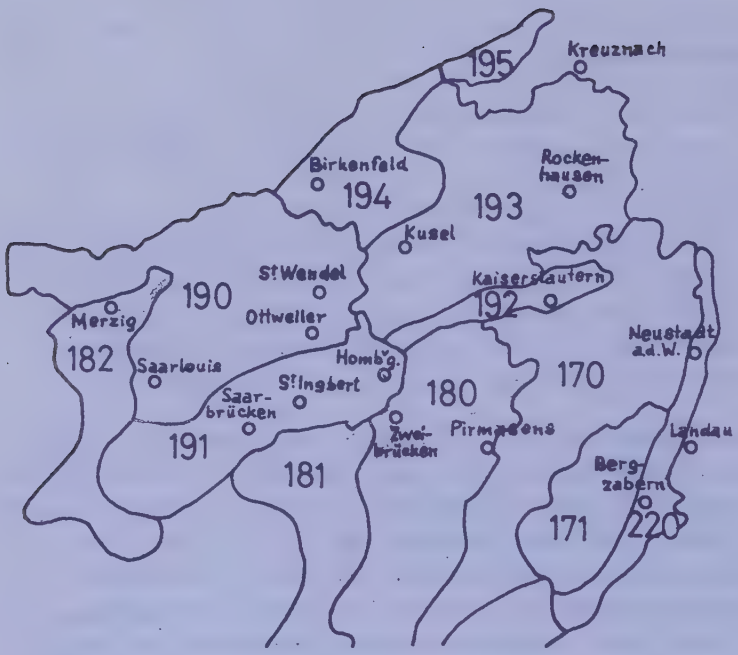

Abb. 3 : Zeichnung der naturräumlichen Einteilung der untersuchten Gebiete. (Nach dem "Handbuch der naturräumlichen Gliederung Deutschlands." Selbstverlag der Bundesanstalt für Landeskunde und Raumforschung Bad Godesberg 1962)

II EINTEILUNG DER UNTERSUCHUNGSGEBIETE, INSBESONDERE DIE GEOLOGISCHEN VERHÄLTNISSE

Die Unterteilung der untersuchten Gebiete wurde im wesentlichen nach dem "Handbuch der naturräumlichen Gliederung Deutschlands" (27) vorgenommen. Diese Naturräume bzw. naturräumlichen Einheiten sind nach dem Gesamtcharakter ihrer Landesnatur,etwa Gesteinsverbreitung, Klima, Gewässer, Vegetation usw. abgegrenzte Erdräume. In unseren Untersuchungsgebieten stimmen die Abgrenzungen der naturräumlichen Einheiten mit den jeweiligen geologischen Formationen weitgehend überein. Da die geologischen Formationen ihrerseits in enger Beziehung zur mineralogischen Zusammensetzung der Gesteine stehen und diese wiederum zu den Faktoren gehören, die in allererster Linie den Fluorgehalt des Trinkwassers bestimmen, erschien uns die Einteilung nach Naturräumen zur Bestimmung des F'-Gehaltes ihres Trinkwassers sinnvoll.

Im folgenden Abschnitt sei eine kurze Charakterisierung dieser Gebiete jeweils mit den Nummern, wie sie im obengenannten Handbuch verzeichnet sind, gegeben.

19 Saar - Nahe - Berg - und Hügelland

Zur Lage: "Zwischen dem aus devonischen Schichten aufgebauten Hunsrück im Norden, dem Alzeyer Tertiär-Hügelland im Osten, dem Buntsandstein Waldland des Haardgebirges im Südosten und den pfälzisch-saarländisch-lothringischen Muschelkalkplatten im Südwesten und Westen, erstreckt sich, von der mittleren Saar über Prims, Blies, Glan und Alsenz, bis zur unteren Nahe das Saar-Nahe-Berg- und Hügelland, das größte zusammenhängende Verbreitungsareal auf deutschem Boden der permokarbonen Schicht und Ergußgesteine, mit seinem meist aus Buntsandstein bestehenden Randgebieten." (zit. n. Handbuch der naturräumlichen Gliederung Deutschlands 1962)
Eine große Vielfalt der Gesteine ist am Aufbau dieses Gebietes beteiligt.

Das Prims- Blies Hügelland Nr 190

ist eine typische Permokarbonlandschaft, die bestimmt wird durch die vulkanischen Erstarrungsgesteine des Rotliegenden (Ober- und Unterrotliegendes) z.B. Basalte, Rhyolithe, Andesite, Weiselbergit, Tholeyit, Kuselit und die mannigfaltigen Absatzgesteine des Permokarbon (Breitenbacher-Heusweiler-Schichten). Die Südwest-nordöstliche Störungslinie bestimmt die Richtung des Gewässernetzes. Nach Süden schließt sich an das

Mittelsaarländische Waldland Nr 191

Es handelt sich um ein Karbon-Buntsandsteingebiet mit scharfer Trennungslinie in südwest-nordöstlicher Richtung.

Die Kaiserslauterner Senke Nr 192

mit dem Pfälzer Gebrüch ist eine Moorlandschaft, die sich als schmaler Schlauch nördlich von Homburg-Saar beginnend, in nordöstlicher Richtung bis östlich Kaiserslautern erstreckt. Im Süden wird sie vom Muschelkalkgebiet des Zweibrücker Westrich Nr 180 sowie vom Buntsandstein des Haardtgebirges Nr 170 begrenzt. Im Norden schließt sich das Glan-Alsenz- Berg- und Hügelland Nr 193 an.

Die alten Erstarrungsgesteine mit einzelnen vulkanischen Quellkuppen sind kennzeichnend für die Gestaltung des gesamten
Oberen Naheberglandes Nr 194. Die Sedimente gehören dem Oberrotliegenden an. Die ganze östliche Hälfte (Raum Idar-Oberstein, Baumholder) des Gebietes wird von einer geschlossenen, großen Andesit- und Basaltmasse eingenommen. Im allgemeinen herrscht Trockenheit im Gebiet der durchlässigen, klüftigen Erstarrungsgesteine.

18 Pfälzisch-Saarländisches Muschelkalkgebiet

Es handelt sich um eine südlich an das Saar - Nahe - Berg und Hügelland angrenzende linksrheinische Gauzone, in der sich das vorherrschende Gestein, der Muschelkalk, als Muschelkalkplatte leicht gegen Westen neigt und so seine Herkunft als Meeresablagerung verrät. Es kommt im Unterschied zu anderen Kalklandschaften kaum zu markanten Felsbildungen, was wohl auch durch die für das pfälzisch-saarländische Muschelkalkgebiet charakteristische Lehmdecke erklärt werden kann.

Während die Muschelkalkauflagerungen auf die Buntsandsteinformation im Zweibrücker Westrich Nr 180 noch wahrgenommen werden können, nehmen sie weiter westlich die ganzen Talhänge ein, bis schließlich die reine Muschelkalklandschaft des Bliesgaues Nr 181 erreicht ist. Die Merziger Muschelkalkplatte Nr 182 schiebt sich, im Süden zunächst angrenzend an die Buntsandsteinformation des mittelsaarländischen Waldlandes, in nordöstlicher Richtung wie ein Keil in die Permokarbonlandschaft des Prims - Blies Hügellandes vor.

19 Haardtgebirge

Bei diesem linksrheinischen Gegenstück zum Odenwald handelt es sich um ein reines Buntsandsteingebiet. Im Westen ist diese Schichtstufe des oberen Buntsandsteins abgregrenzt durch die Landterrasse des Muschelkalks, im Norden fällt das Gebiet ab zum Landstuhler Bruch und zur Kaiserslauterner Senke. Im Süden ist der Übergang zu den Buntsandsteinvogesen über den Südostteil des Haardgebirges, das Dahner Felsenland Nr 171, fließend.

Der Haardtrand Nr 220,

eine Vorhügelzone, bildet im Osten den Übergang des rhein-pfälzischen Buntsandsteingebirges zu den alluvialen Schichten der Rheinebene. Insbesondere das südlich

Annweiler liegende Gebiet, der Wasgau, im Norden liegt die Gimmeldinger Haardt, ist geologisch mannigfaltig. Grabenwärts der Randverwerfung schließt sich ein Schollenmosaik an, bestehend aus einer steilgestellten, verstürzten Serie aller früher auf dem Gebirge lagernder Schichten, vom Buntsandstein, Lias, tertiäre Formationen, über weiße und rote entkalkte Sande und Tone, bis zum Lößlehm der diluvialen Schichten der Rheinebene.

III UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE

Aus den genannten Gebieten wurden im Zeitraum Oktober 1968 bis Juni 1969 nach vorheriger Planung auf Grund der genannten geologischen, mineralogischen, hydrologischen und nach Unterlagen der Wasserwirtschaftsämter Saarbrücken und Kaiserslautern über das Wasserverbundnetzsystem (+) Proben entnommen. Diese Proben sind teils aus Flachbrunnen, Tiefbohrungen, größtenteils aber als Reinwasser aus Haushaltszapfhähnen entnommen.

Nach G. GAD u. E. FÜRSTENAU (23) ist es wahrscheinlich, daß nach der Wasseraufbereitung mit Flockungsmitteln, Kalkwasserentsäuerung bzw. Filtrierung über alkalische Filtermassen, der Fluoridgehalt des Reinwassers gegenüber dem des Rohwassers etwas abgesunken ist.

Ob eine einzige Probe, aus einem Haushaltszapfhahn entnommen, einen für den ganzen Ort oder für die gesamte Stadt aussagekräftigen Wert besitzt, wurde zunächst untersucht.

Dabei wurden durchschnittlich abweichende Werte von $\pm$ 0,02 mg/l $F^{\prime}$ festgestellt.

(+) Anmerkung:

Den Herren vom Wasserwirtschaftsamt Saarbrücken und Kaiserslautern möchte ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank sagen.

Homburg/Saar

Hbg.-Innenstadt	0,07 mg/l F'
Hbg.-Brauerei	0,05
Hbg.-Sanddorf	0,06
Hbg.-Bruchhof	0,06
Hbg.-Reiskirchen	0,06
Hbg.-Beeden	0,06
Hbg.-Schwarzenbach	0,06
Hbg.-Klinik	0,06

St. Wendel/Saar

St.W.-Bahnhof	0,08 mg/l F'
St.W.-Urweiler	0,09
St.W.-Schülerheim	0,09
St.W.-Müllerberg	0,08
St.W.-Wingert	0,07
St.W.-Eichbösch	0,07
St.W.-Friedhof	0,06
St.W.-Lindenau	0,08
St.W.-Hallenbad	0,07

Eigene Wasserversorgung:

St.W.-Wendalinushof	0,18 mg/l F'
St.W.-Missionshaus	0,18

Saarbrücken

Bahnhof	0,10 mg/l F'
Theater	0,09
Am Staden	0,09
Halberg	0,09

In den folgenden Tabellen sind die Entnahmeorte jeweils nach Naturräumen, darin wiederum nach der vorherrschenden geologischen Formation geordnet.

Als Abkürzungen werden im Folgenden gebraucht:

Nr.	für den entsprechenden Naturraum
Rot.	für Rotliegendes
B.s.	für Buntsandstein
Karb.	für Karbon
Musch.	für Muschelkalk
Keu.	für Keuper

Naturraum Nr.	Geologische Formation	Ort	Mittelwert in mg/l F'
190	Rot.	St. Wendel	0,07
190	Rot.	Baltersweiler	0,07
190	Rot.	Hofeld	0,12
190	Rot.	Selbach	0,08
190	Rot.	Thalexweiler	0,08
190	Rot.	Lebach	0,08
190	Rot.	Schmelz	0,11
190	Rot.	Weiskirchen	0,09
190	Rot.	Steinberg	0,04
190	Rot.	Wadern	0,04
190	Rot.	Lockweiler	0,07
190	Rot. (rein)	Primstal	0,09
190	Rot.	Kastel	0,07
190	Rot.	Otzenhausen	0,10
190/194	Rot.	Freisen	0,07
190/194	Rot.	Oberkirchen	0,09
190	Rot.	Reitscheid	0,06
190	Rot.	Roschberg	0,08
190	Rot.	Werschweiler	0,12
190	Rot./Karb.	Oberlinxweiler	0,05
190	Karb./Rot.	Niederlinxweiler	0,07
190	Karb.	Ottweiler	0,09
190	Karb.	Wiebelskirchen	0,12
190	Karb.	Wellesweiler	0,07
190	Rot./Tholeyit	Tholey	0,08
190	Rot./Tholeyit	Theley	0,08
190	Rot./Devon	Nonnweiler	0,03
190	Rot./Basalt	Nunkirchen	0,05
190	Rot./Basalt	Sötern	0,04
190	Rot./Rhyolith	Düppenweiler	0,11
190	B.s.	Nalbach	0,10
190	B.s.	Saarwellingen	0,12

Naturraum Nr.	Geologische Formation	Ort	Mittelwert in mg/l F'
190	B.s./Karb.	Hülzweiler	0,12
190	B.s./Karb.	Ensdorf	0,10
190	B.s./Alluvial	Saarlouis	0,15
190	B.s.	Wallerfangen	0,16
190	B.s.	Mettlach	0,07
190	B.s./Rot.	Britten	0,07
	B.s./Rot.	Hausbach	0,07
191	B.s. (rein)	Homburg	0,06
191	B.s.	Schwarzenbach	0,05
191	B.s.	Kleinottweiler	0,09
191	B.s.	Mittelbexbach	0,11
191	B.s.	Oberbexbach	0,12
191	Karb.	Frankenholz	0,13
191	Karb.	Münchwies	0,05
191	Karb.	Tal-Gasthaus	0,05
191	Karb.	Lautenbach	0,19
191	Karb.	Fürth	0,16
191	Karb./Rot.	Dörrenbach	0,07
191	B.s.(rein)	Waldmohr	0,08
191	B.s.	Wörschweiler	0,12
191	B.s.	Bierbach	0,13
191	B.s.(rein)	Lauterbach (Warndt)	0,05
191	B.s.(rein)	Roßbrücken	0,05
191	B.s.(rein)	St. Nicolaus	0,04
191	B.s.(rein)	Großrosseln	0,05
191	B.s.(rein)	Karlsbrunnen	0,05
191	B.s.(rein)	Dorf im Warndt	0,05
191	B.s.(rein)	Ludweiler, Warndt	0,04
191	B.s.(rein)	Differten	0,05

Naturraum Nr.	Geologische Formation	Ort	Mittelwert in mg/l F'
191	B.s./Karb.	Hostenbach	0,05
191	B.s./Karb.	Wadgassen	0,05
191	B.s./Karb.	Völklingen	0,05
191	Karb.	Göttelborn	0,06
191	Karb.	Quierschied	0,07
191	Karb.	Bildstock	0,07
191	B.s./Karb.	Friedrichsthal	0,07
191	B.s./Karb.	Elversberg	0,08
191	Karb.	Holz	0,07
191	Karb.	Heusweiler	0,07
191	Karb.	Köllerbach	0,10
191	Karb.	Riegelsberg	0,10
191	Karb.	Walpershofen	0,10
191	B.s./Karb.	Püttlingen	0,12
191	B.s./Karb.	Fischbach	0,11
191	B.s./Karb.	Dudweiler	0,10
191	B.s./Musch.	Scheidt	0,10
191	B.s./Karb.	Saarbrücken	0,09
191	B.s./Karb.	Sulzbach	0,08
191	B.s.	St. Ingbert	0,08
192	B.s./Alluvial	Bruchmühlbach	0,07
192	Alluvial/B.s.	Hauptstuhl	0,06
192	Alluvial/B.s.	Landstuhl	0,04
192	Alluvial/B.s.	Kindsbach	0,04
192	Alluvial/B.s.	Kaiserslautern	0,04

Naturraum Nr.	Geologische Formation	Ort	Mittelwert in mg/l F'
194/190	Rhyolith	Nohfelden	0,07
194	Rhyolith	Ellweiler	0,08
194	Rot./Andesit	Birkenfeld	0,04
194	Rhyolith	Baumholder	0,16
194	Andesit	Berschweiler	0,06
194	Andesit (rein)	Eckersweiler	0,06
194	Rot.	Hoppstädten	0,06
194	Basalt	Idar-Oberstein	0,17
194	Basalt	Reichenbach	0,20
194	Basalt	Hammelstein	0,15
194	Basalt	Kirchenbollenbach	0,25
Im Norden	Devon	Erbeskopf	0,02
angrenzend	Devon	Hüttgesvasen	0,01
an Nr 190	Devon	Rinzenberg	0,01
180	B.s./Musch.	Zweibrücken	0,11
180	B.s./Musch.	Contwig	0,12
180	B.s./Musch.	Mörsbach	0,10
180	B.s./Musch.	Martinshöhe	0,07
180	B.s.	Wiesbach (Pumpstation)	0,06
180	Musch.	Rosenkopf(Quelle)	0,14
180	Musch.	Käshofen	0,12
180	Musch.	Winterbach	0,10
180	Musch./B.s.	Reifenberg	0,09
180	Musch./B.s.	Rieschweiler	0,09
180	B.s./Musch.	Fehrbach	0,05
180	B.s./Musch.	Vinningen	0,06
180	B.s./Musch.	Pirmasens	0,06
	(TWF)	Pirmasens (US Army)	0,90 !

Naturraum Nr.	Geologische Formation	Ort	Mittelwert in mg/l F'
181	Musch./B.s.	Blieskastel	0,12
181	Musch./B.s.	Mariannenquelle (Blieskastel)	0,12
181	Musch./B.s.	Blickweiler	0,14
181	Musch. (rein)	Herbitzheim (Quelle)	0,48
181	Musch. (rein) bzw. ab 24 m Tiefe Buntsandstein	Bohrbrunnen in Herbitzheim Tiefe: 540 m	0,17
181	Musch. (rein)	Walsheim	0,42
181	Musch.	Medelsheim	0,10
181	Musch.	Peppenkum	0,10
181	Musch.	Erching (Frankreich)	0,34
181	Musch. (rein)	Obergailbach	0,30
181	Musch. (rein)	Niedergailbach	0,32
181	Musch.	Habkirchen	0,10
181	Musch.	Rilchingen	0,13
	reiner Muschelkalk	Amandusquelle	0,25
		Augustaquelle	0,55
182	Musch./B.s.	Bisten	0,20
182	Musch./B.s.	Berus	0,21
182	Musch.	Felsberg, Sender	0,14
182	Musch.	Felsberg	0,16
182	Musch.	Düren	0,16
182	Musch.	Ittersdorf	0,15
182	Musch.	Bedersdorf	0,15
182	Musch.	Kerlingen	0,13
182	Musch.	Rammelfangen	0,15

Naturraum Nr.	Geologische Formation	Ort	Mittelwert in mg/l F'
182	Musch./B.s. Alluvial	Merzig	0,07
182	B.s./Alluvial	Besseringen	0,07
182	B.s./Rot.	Losheim	0,07
182	B.s.	Bachem	0,07
182	B.s./Musch.	Brotdorf	0,08
182	Musch. (rein)	Merchingen	0,20
182	B.s./Musch.	Honzrath	0,12
182	B.s./Musch.	Haustadt	0,12
182	B.s.	Reimsbach	0,10
182	B.s./Musch.	Erbringen	0,12
zwischen	Keu.	Hundling/Frankr.	0,20
181 u. 182	Keu.	Metzingen/Frankr.	0,18
	Keu.	Dieblingen/Frankr.	0,18
	Keu.	Ebringen/Frankr.	0,19
	Keu./Musch.	Thedingen/Frankr.	0,25
170	B.s. (rein)	Hochspeyer	0,08
170	B.s. (rein)	Frankenstein	0,07
170	B.s. (rein)	Weidenthal	0,07
170	B.s. (rein)	Lambrecht	0,08
170	B.s. (rein)	Elmstein	0,05
170	B.s. (rein)	Wilgartswiesen	0,04
170	B.s. (rein)	Hinterweidenthal	0,04
171	B.s. (rein)	Birkenhördt	0,05
171	B.s. (rein)	Busenberg	0,08
171	B.s. (rein)	Dahn	0,05
171	B.s. (rein)	Annweiler	0,05

Naturraum Nr.	Geologische Formation	Ort	Mittelwert in mg/l F'
220	meist Wasser aus B.s.	Bad Dürkheim	0,15
220	B.s./Basalt	Wachenheim	0,07
220	B.s./Alluvial	Deidesheim	0,05
220	B.s.	Gimmeldingen	0,07
220	B.s.	Haardt	0,08
220	B.s./Alluvial	Neustadt	0,14
220	B.s.	Maikammer	0,11
220	B.s.	St. Martin	0,05
220	B.s./Eruptiv-gesteine	Edenkoben	0,05
220	B.s.	Hainfeld	0,09
220	B.s.	Gleisweiler	0,07
220	B.s.	Albersweiler	0,05
220	B.s.	Siebeldingen	0,15
220	B.s.	Eschbach(Brunnen)	0,21
220	B.s.	Eschbach (Reinwasser)	0,11
220	B.s.	Klingenmünster	0,07
220	B.s.	Bad Bergzabern	0,07

Fluorübersichtskarte des Raumes Saar - Pfalz (Werte in mg/l F)

D DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Die Mittelwerte des Fluoridgehaltes der einzelnen Trinkwässer im Raum Saar-Pfalz liegen wie erwartet niedrig. Wie aus der Übersichtskarte zu entnehmen ist, sind aber Unterschiede im Fluoridgehalt verschiedener geologischer Formationen festzustellen.

Im Bereich des Prims-Blies-Hügellandes, geologisch ein Permokarbongebiet, liegen die Werte im Mittel bei 0,08 mg/l F' (0,04-0,12 mg/l F'). Im nördlich angrenzenden devonischen Hunsrück wurden mit ca 0,02 mg/l F' die niedrigsten Werte ermittelt. Das nordöstlich gelegene vulkanische Gebiet um Idar-Oberstein-Baumholder mit einer geschlossenen großen Andesit und Basaltmasse weist Werte von ca 0,18 mg/l F' (0,06-0,25 mg/l F') auf.

Im Mittelsaarländischen Waldland, einer Karbon-Buntsandsteinlandschaft, wurde besonders im Buntsandsteingebiet relativ konstant 0,06 (0,04-0,08) mg Fluorid im Liter gefunden. Das reine Buntsandsteingebiet des Warndt, des Haardtgebirges und des Dahner Felsenlandes bestätigt ebenfalls den für diese geologische Formation gefundenen Wert von 0,06 mg/l F'.

Die schwankenden Werte für den Haardtrand von 0,06 bis 0,15 mg/l F' spiegeln in etwa die unruhige Formation in dieser Randverwerfung am Grabenbruch des Rheins wieder. Da die Muschelkalklandschaft des Zweibrücker Westrich in den Tälern immer wieder durch die Buntsandsteinformation unterbrochen ist, schwankt der Fluoridgehalt des Trinkwassers hier stärker.
Es ist bezeichnend für diese Landschaften, daß z.B. ein im Tal liegender Buntsandsteinort (Wiesbach 0,06 mg/l F') und ein nur wenige Kilometer auf dem Berg im Muschelkalk liegender Ort Rosenkopf, Quellwasser von 0,14 mg/l F' aufweist.

Südwestlich schließt sich die mitunter ganz reine Muschelkalklandschaft des Bliesgaues an. Hier wurden die höchsten Trinkwasserfluoridkonzentrationen mit ca 0,25 mg/l gemessen (0,10-0,48 mg/l F'). Spitzenwerte lagen sogar über 0,4 mg/l F'. In diesem Gebiet befinden sich auch die später noch zu erwähnenden Mineralwasservorkommen.
In der Merziger Muschelkalkplatte, einem nach Osten in das Prims-Blies-Hügelland vorgeschobenen Keil, beträgt der Fluoridgehalt des Trinkwassers ca 0,18 mg/l (0,13-0,20 mg/l F').

Im Keupergebiet, welches im Süden das Verbindungsstück von Merziger Muschelkalkplatte mit dem Bliesgau darstellt, wurde die Fluoridbilanz des Trinkwassers mit durchschnittlich 0,19 mg/l ermittelt (0,18-0,20 mg/l F').

Ein aus allen vorgenommenen Messungen herausragender Wert bezieht sich auf Trinkwasser, das aus einem Haushaltszapfhahn der U.S. Army in Pirmasens entnommen wurde. Er beträgt 0,90 mg/l F'. Es handelt sich offensichtlich, da der Fluoridspiegel der Stadt Pirmasens nur bei 0,06 mg/l liegt, um künstlich fluoridiertes Trinkwasser.

Ein Zusammenhang zwischen Fluoridgehalt und Gesamthärte des Trinkwassers ist nach diesen Untersuchungsergebnissen anzunehmen.

Als Beispiele seien angeführt:

	Gesamthärte in D.H.°	mg/l F'
Homburg	ca 2-5 (sehr weich bis weich)	0,06
Zweibrücken	ca 18 (ziemlich hart)	0,11
Obergailbach	ca 29 (hart bis sehr hart)	0,30

Die im Muschelkalkgebiet des Bliesgaues zu Bad Rilchingen zu Tage tretenden Mineralwässer der Augusta und Amandusquelle sollen abschließend besprochen werden.

Beide Quellen entspringen, kaum 100 m voneinander entfernt, in unmittelbarer Nähe der Saar am Fuße eines aus Hauptmuschelkalk bestehenden Hügels. Vom Ionengehalt her werden sie als sulfatische Kochsalzwässer bezeichnet. Eine Analyse der Augustaquelle, durchgeführt am 19.9.1956 von Dr. F. Reuter (59), brachte hinsichtlich des F'-Gehaltes den höchsten ermittelten Wert. Auch hier bestätigte sich die Annahme, daß mit steigendem Gesamtionengehalt auch der des Fluorions erhöht ist.

Augustaquelle zu Bad Rilchingen:

Insgesamt gelöste Stoffe pro Liter	11 860	mg
Fluorgehalt pro Liter		0,49 mg
	bzw	0,55 mg

I. ÜBER DIE MÖGLICHKEITEN UND DAS FÜR UND WIDER DER FLUORPROPHYLAXE, INSBESONDERE TRINKWASSERFLUORIDIERUNG (TWF)

Wenn auch das Warum des Wirkungsmechanismus der Fluoride im Kariesgeschehen, wie auch der positive Einfluß der Fluoride auf Gingivitiden (17) und auf Zahnstellungsanomalien (64), die heute weit verbreitet sind, nicht bis in alle Einzelheiten bekannt ist, so ist unser Wissen dennoch ausreichend, um über das allerdings vielfältige und umstrittene Wie in der praktischen Anwendung der Fluoride für die Kariesprophylaxe, nähere Angaben zu machen.

Am besten lassen sich nach A. JENZER (35) die Methoden zur Fluorprophylaxe einteilen in solche kollektiver Art und solche die individuell angewandt werden müssen.

Zunächst eine Aufzählung beider Möglichkeiten:

A: kollektive Fluorprophylaxe

1. Trinkwasserfluoridierung (TWF)
2. Kochsalzfluoridierung (KF)
3. Milchfluoridierung (MF)
4. +Tablettenfluoridierung (TF)

B: Individuelle Fluorprophylaxe

1. lokale Applikation mittels Fluorlösung
2. Fluor-Zahnpasten
3. +Tablettenfluoridierung

Die kariesprophylaktische Wirkung der hier aufgeführten Fluoridapplikationsformen ist einwandfrei in zahlreichen Versuchen nachgewiesen (51,64) und wird auch von Fluorgegnern meist nur noch in der Höhe der Erfolgsquoten angezweifelt (53).
Im Folgenden möchte ich einen Überblick über die verschiedenen Anforderungen geben, die an Fluoridierungsmaßnahmen gestellt werden.

Sie soll sein:

1. Kollektivmaßnahme mit großer Breitenwirkung
2. anwendbar für alle Altersstufen
3. Garant für lebenslängliche Fluorzufuhr (vom Embryo bis ins hohe Alter)
4. nicht toxisch
5. wirksam (Erfolgsquote ca 50-60% Kariesreduktion)
6. sozial (für Gemeinden und Städte erschwinglich)
7. erprobt
8. natürliche Methode
9. kontrollierbar.

Nach übereinstimmenden Aussagen aller maßgeblichen Gremien in der Welt, erwähnt seien die World Health Organisation (WHO) und die Deutsche Gesellschaft für Zahn-Mund- und Kieferheilkunde, stellt die TWF die wirksamste aller kollektiven Fluoridierungsmaßnahmen dar.
Der Wirkungsgrad beträgt 50-60% Kariesreduktion berechnet nach dem DMF-Index (Anzahl der kariösen (decayed), fehlenden (missed) und gefüllten (filled) Zähne. "Sie erfüllt optimal die Forderung nach großer Breitenwirkung auf alle Altersstufen sowie nach frühzeitigem Einsetzen und lebenslanger Aufrechterhaltung der Fluoridzufuhr in physiologischer Weise und Dosierung" (42). Die durch die WHO geforderte maximale Schwankungsbreite nach Fluoridierung auf 1 mg/l von ± 0,1 mg F' (= 10%) ist durch exakte Analysemethoden und Fluordosierungsapparate gegeben.

Da die Natur selbst, indem das Trinkwasser in verschiedenen Gegenden der Welt einen natürlichen Fluoridgehalt von ca 1 mg/l aufweist, vor langer Zeit schon einen "Großversuch" angesetzt hat, und nach K.E. QUENTIN (58) zwischen natürlichem und künstlich zugesetztem Fluorid chemisch kein Unterschied besteht, kann man die TWF wohl als eine natürliche Methode ansehen. Nachdem 1945 im Grand Rapids (USA) die erste TWF eingeführt wurde, hat sich die Zahl der Menschen, die mit Fluorid angereichertem Trinkwasser versorgt werden, dauernd erhöht. In der ganzen Welt dürften nach neuesten Schätzungen etwa 90 Millionen Menschen fluoridiertes Trinkwasser trinken (54). In den USA allein sind es ca 60 Millionen, bzw 39% der an die öffentliche Wasserversorgung angeschlossenen Bevölkerung.

In einigen Staaten der USA, Connecticut, Minnesota, Illinois und Michigan wird die TWF ab 1970 für alle Städte mit mehr als 1000 Einwohnern sogar obligatorisch (54)!

In Europa trinken, Schätzungen von 1968 zur Folge, ca 3 bis 4 Millionen Menschen fluoridiertes Wasser (58). In der Bundesrepublik besteht seit 15 Jahren in Kassel-Wahlershausen eine TWF-Anlage, der ca 6000 Menschen angeschlossen sind. Allerdings konnte diese Anlage hinsichtlich einer einwandfreien Auswertung u.a. wegen der starken Fluktuation der Bevölkerung nicht herangezogen werden (76).
Die laufenden Kosten einer TWF werden in den einzelnen Ländern verschieden angegeben. Für Deutschland würden sie wahrscheinlich wie in der Schweiz in Basel ca 40-60 Pfg pro Kopf pro Jahr betragen (12). Die Bundesrepublik kann ihren Fluoridbedarf, sie steht mit der Fluorproduktion an 4. - 5. Stelle in der Welt, (64) durch synthetische Herstellung selbst decken, was in Krisenzeiten den kontinuierlichen F'-Bedarf sicherstellen dürfte.

Die Fluoridierungsmaßnahmen finden aber keine ungeteilt günstige Beurteilung.

Da es sich bei dem Element Fluor um ein Gift handelt, welches nach E. KNELLECKEN (38) eineinhalb mal giftiger als Arsen ist, obwohl natürlich die Dosis erst eine Substanz zum Gift macht, wird man im Sinne des audiatur et altera pars auch weniger lobende, kritische und auch völlig ablehnende Worte hören.

An dieser Stelle sollten nun nicht die Argumente angeführt werden, die a priori völlig gegen jegliche Fluoridierung sprechen - sie sind oft mehr emotioneller Art als wissenschaftlich fundierte Argumente -, sondern insbesondere die kritischen Worte sollen zur Sprache gebracht werden, welche gegen die Trinkwasserfluoridierung vorgebracht wurden.

Bedenken gegenüber der TWF umfassen im wesentlichen folgende Punkte:

Was die Wirksamkeit der TWF zur Kariesprophylaxe anbelangt, werden heute eigentlich nur noch selten Zweifel angemeldet.

Auf die Gefahr der Fluoridüberdosierung durch vermehrte Wasseraufnahme (Hitzearbeiter usw.) wird vielfach hingewiesen. Man sollte in diesem Zusammenhang die Begriffe Konzentration und Dosis unterscheiden.
Eine Menge von 8 mg F' in 1 Liter Wasser ist nach H. D. CREMER (13) nicht gleichzusetzen mit der Menge von 8 mg F' in 8 Litern Wasser, da die vermehrte Ausscheidung durch die Nieren eine Kummulation bedeutungslos mache. An Hand zahlreicher Untersuchungen konnte bei 1 mg/l F' enthaltendem Trinkwasser immer wieder eine ausgeglichene Fluoridbilanz nachgewiesen werden. Insbesondere in den natürlich fluoridreichen Gebieten Amerikas, wo die Menschen oft durch klimatische Verhältnisse bedingt sehr viel Wasser zu sich nehmen, konnten keine gesundheitlichen Schäden beobachtet werden. Das einzige beobachtete Symptom seien hier und da Schmelzflecken gewesen (43).

Fälschlicherweise wird öfter das Argument angeführt, daß die TWF nur im Kindes- und Jugendalter nütze, und daß natürlich deshalb der Genuß des fluoridierten Trinkwassers den Erwachsenen in unsinniger Weise zugemutet wird. Da das Trinkwasser nur zu etwa 0,5 - 1% tatsächlich als Trinkwasser verwendet wird und von diesen 0,5 - 1% (22) nur die Jugendlichen bis zu ca 16 Jahren in Betracht kommen, sei die TWF auch eine unrationelle und zu kostspielige Maßnahme.

Es soll an dieser Stelle nochmal betont werden, daß der Fluorschutz reversibel ist und daß daher zeitlebens fluoridiert werden muß.

Obwohl man schon fast alle Krankheiten mit dem Genuß von 1 mg/l F' enthaltendem Trinkwasser in kausalen Zusammenhang bringen wollte, ist es noch nie gelungen, auch nur kleine Anhaltspunkte für Gesundheitsstörungen festzustellen.
Man hat im Gegenteil öfter feststellen können, daß insbesondere Knochenleiden wie auch Gefäßerkrankungen günstig beeinflußt wurden.

Beleuchtet man das Problem der TWF von der technischen Seite her, so sprechen Wasserfachleute von Dosierungsschwierigkeiten, ungleich hohen Konzentrationen im Rohrnetz, Fluorzehrung, möglicher Korrosion in den Rohrleitungen mit Ablagerung fluorhaltigen Rostschlammes und der Möglichkeit dessen konzentrierter Ausschwemmung. Auch auf personelle Schwierigkeiten hinsichtlich der Durchführung und Überwachung der Dosierungsanlagen wird hingewiesen.

STÄHELI (68), Chefchemiker der Wasserwerke in Basel, wo seit 1962 drei Wasserwerke mit ebensovielen Fluoridierungsanlagen 250 000 Einwohner versorgen, berichtet, daß Schwankungen von höchstens $\pm$ 0,1 mg/l F' immer sicher einzuhalten waren.

Die Fluoridierungsanlagen seien einfacher in der Überwachung und weniger störanfällig als Chlorierungsanlagen. Korrosion sei in Basel nirgends bekannt geworden, ebenso ist eine "Fluorzehrung" praktisch nicht möglich. Die Kosten der TWF beziffert STÄHELI mit 42 Rappen pro Kopf und Jahr. In kleineren Gemeinden mit ca 10 000 Einwohnern sei mit einem erheblich höheren Kostenaufwand, ca 5 Sfr, zu rechnen.
In Westdeutschland versorgen 15 000 Wasserwerke ca 90% der Bevölkerung (76), wobei 25% aus 14 000 Kleinwasserwerken versorgt werden (58). Es werden also 65% aus 1000 größeren Wasserwerken versorgt. H. GÄRTNER (24) berichtet, daß für eine sinnvolle, einwandfreie und wirkungsvolle TWF-Anlage ca 20 000 bis 30 000 Einwohner das Minimum seien.

Da durch die sogenannte Landflucht in Zukunft immer mehr Menschen in größeren Städten wohnen werden und heute schon, wenn man die oben angegebenen Prozentzahlen in absolute Zahlen umrechnet, fast 40 Millionen aus größeren Wasserwerken versorgt werden, sollte man wenigstens diesem großen Bevölkerungsanteil die TWF aus allen aufgeführten Gründen nicht vorenthalten.

Die juristische Seite der TWF läßt weitere Gegenargumente auftreten. Zunächst sollen einige Fakten erwähnt werden.
Nach § 1 Abs. 1 des Lebensmittelgesetzes (14) gilt Trinkwasser als Lebensmittel. Diesem Lebensmittel dürfen nach § 4a des Lebensmittelgesetzes vom 17. Januar 1936, mit Änderung und Ergänzung vom 21. Dezember 1958, Fremdstoffe nur zugesetzt werden, wenn sie ausdrücklich zugelassen sind. Von der gesetzlichen Ermächtigung, die der § 5a des Lebensmittelgesetzes bezüglich "Zusatz fremder Stoffe, deren Höchstmenge und Reinheit sowie Höchstmenge für den Gehalt an technischen Hilfsstoffen" beinhaltet, hat der Bundesminister des Innern für das Trinkwasser mit der "Verordnung über den Zusatz fremder Stoffe bei der Aufbereitung von Trinkwasser" vom 19. Dezember 1959, (BGBl I Seite 762) in der Fassung der Änderungsverordnung vom 27. Juni 1960 (BGBl I Seite 479) im § 1 und 2, Gebrauch gemacht. Diese Verordnung läßt künstliche Zufuhr von Fluoriden ins Trinkwasser nicht zu.

Der Deutsche Verein von Gas- und Wasserfachmännern (DVGW) steht einer Änderung dieses Gesetzes bzw. einer Ausnahmegenehmigung, die der Bundesregierung für Versuche mit örtlichen Fluoridierungsanlagen durch ein Votum des Bundesgesundheitsrates vom 6.7.1966 empfohlen wurde, äußerst skeptisch gegenüber (7). Das in öffentlichen Leitungsnetzen verteilte Wasser dürfe und könne kein Vehikel für Zwangsmedikationen im Rahmen der Volks-

gesundheitspflege sein. Außerdem würde ein Präzedensfall geschaffen für ähnliche Maßnahmen der Behörden, für die sich gleichfalls gewisse Vernunftgründe vertreten ließen: Etwa für Anreicherung des Trinkwassers mit Vitaminen, für die Zufuhr von Grippemitteln, in Aufruhrzeiten für Sedativa. Da die klare Tendenz unserer Lebensmittelgesetzgebung bestehe, den Zusatz von Chemikalien zu allen Lebensmitteln auf ein unerläßliches Minimum zu beschränken, sollte man vielmehr die erfreuliche Tatsache begrüßen, daß es andere wirksame Wege zur Kariesbekämpfung gibt und diese Wege beschreiten.

In den USA trat häufiger der Fall ein, daß Bürger ihre Gemeinde, welche die TWF eingeführt hatte, verklagten, sie habe ihre persönliche Freiheit dadurch verletzt.
Alle Klagen wurden jedoch als unbegründet zurückgewiesen. Auch die höchste Instanz verwarf Revisionen der Urteile (9).

Wenn auch die häufigste Erkrankung der Menschheit, die Zahnkaries, nach außen hin meist keinen besonders auffallenden und bedrohlichen Verlauf nimmt, so ist sie in volkshygienischer Sicht sowie vor allem im Hinblick auf ihre möglichen Folgezustände, ich denke an Frühinvalidität durch Herz- und Gelenkleiden, für einen sozialen Staat wie die Bundesrepublik ein belastendes Problem. Da außer der TWF alle anderen Methoden eine gewisse Mitarbeit der Bevölkerung erforderlich machen, sind sie durch die Unzulänglichkeiten des Einzelnen, Trägheit, Vergeßlichkeit, Unaufgeschlossenheit, Unwissen usw. zum Scheitern verurteilt.

Die anderen Maßnahmen, wie etwa die Tablettenfluoridierung oder Kochsalzfluoridierung in Kombination mit lokalen Fluorapplikationen, die teils vom Einzelnen selbst vermittels fluorhaltiger Zahnpasta, teils vom Zahnarzt mit Fluorlösungen vorgenommen werden müssen, könnten in den nicht wasserfluoridierbaren Gemeinden als Ersatzlösung dienen.

Bei allen Problemen, welche die Fluoridierung aufwirft, sollten aber unter keinen Umständen so wichtige andere kariesprophylaktische Maßnahmen wie eine vernünftige Ernährungsweise und die Mundhygiene vernachlässigt werden.

D Z U S A M M E N F A S S U N G

Nach einem Überblick über das Spurenelement Fluor in medizinischer und zahnmedizinischer Sicht werden auch geologisch-, mineralogisch-, hydrologische Fragen diskutiert, die sich mit dem Fluoridgehalt des Trinkwassers beschäftigen.

Zur Untersuchung des Trinkwasserfluoridgehaltes wurde die für störende Fremdionen wenig anfällige SPADNS-Methode ohne vorherige Destillation angewandt. Mit Hilfe dieser kolorimetrischen Methode, welche die Entfärbung eines aus Zirkonium- und SPADNS-Lösung bestehenden Farblacks zur Grundlage hat, kann relativ schnell, einfach und genau der Fluoridspiegel des Trinkwassers im Bereich von 0,02 bis 1,4 mg/l bestimmt werden.

Wie erwartet lagen die Trinkwasserfluoridwerte im Raum Saar - Pfalz unter dem vom Standpunkt der Kariesprophylaxe geforderten Limit von ca 1,0 mg/l.

Das Permokarbongebiet des Prims - Blies - Hügellandes weist Werte von durchschnittlich 0,08 mg/l F' auf (0,04 - 0,12 mg/l F').
Das angrenzende Gebiet des devonischen Hunsrück im Norden hat mit ca 0,02 mg/l F' ein erheblich geringeres Fluoridaufkommen wie das östlich angrenzende vulkanische Gebiet um Idar - Oberstein - Baumholder mit 0,18 mg/l (0,06 - 0,25 mg/l F').
Das Karbon - Buntsandsteingebiet des Mittelsaarländischen Waldlandes sowie die reine Buntsandsteinformation des Warndt, des Haardtgebirges und des Dahner Felsenlandes erbrachten sehr konstant 0,06 mg/l F' (0,04 - 0,08 mg/l F').
Im Haardtrand, der Abbruchzone der Haardt zum Rhein hin, spiegelt sich die uneinheitliche geologische Situation mit Werten von 0,06 bis 0,15 mg/l F' wieder. Die Muschelkalkgebiete Bliesgau, Zweibrücker Westrich und Merziger Muschelkalkplatte weisen die höchsten Konzentrationen von

Fluorid im Trinkwasser mit durchschnittlich 0,20 mg/l F' auf (0,10 - 0,48 mg/l F'). Unterstrichen wird diese Feststellung durch das Ergebnis von 0,55 mg/l F' für eine Mineralquelle - es handelt sich um die Augustaquelle zu Bad Rilchingen -, die aus einem Hauptmuschelkalkberg entspringt.

Aus den vorliegenden Werten ist zu schließen, daß sich die jeweilige geologische Beschaffenheit eines Gebietes im natürlichen Fluoridgehalt des Trinkwassers wiederspiegelt, und daß der Fluoridgehalt mit der Härte des Wassers zunimmt.

Es ist zu hoffen, daß angesichts des fluordefizitären Trinkwassers im Raum Saar - Pfalz, beispielsweise durch Einführung der Trinkwasserfluoridierung, der Bevölkerung der segensreiche Einfluß des Fluors auf die Zahnkaries nicht vorenthalten wird.

LITERATURANGABEN

1. AHRENS, G.: Die kariesprophylaktischen Wirkungsmechanismen oral verabreichten Fluorids
Das öff. Gesundhw. 11, 377 (1968)

2. BALLCZO, H. : zit. n. QUENTIN, K.E. 1963

3. BÄUMLER, J.: Einfache Methode zur Bestimmung kleiner Fluormengen
Mitt. Geb. Lebensm. Hyg. 55, 465 (1964)

4. BÄUMLER, J., GLINZE, E.: Bestimmungen von Fluoridionen im Mikrogrammbereich
Mitt. Geb. Lebensm. Hyg. 55, 250 (1964)

5. BELLAK, E., SCHOUBOE, P.J. : Rapid Photometrie Determination of Fluoride with Spadns Zirkonium Lake. Anal. Chem. 30, 2032 (1958)

6. BRAMSTEDT,F. : Wirkungsmechanismen der Fluoride als karieshemmende Substanzen
Dtsch. zahnärztl. Z. 23, 111 (1968)

7. BUNDESGESUNDHEITSRAT : Votum des Bundesgesundheitsrates zur Trinkwasserfluoridierung vom 6.7.1966
Öffentl. Gesundh. Dienst. 28, 387 (1966)

8. BÜTTNER,W. : Der Fluorstoffwechsel bei niedriger und hoher Zufuhr von Fluoriden
Dtsch. zahnärztl. Z. 23, 123 (1968)

9. CONWAY,B.J. in: Die Trinkwasserfluoridierung als kariesprophylaktische Maßnahme
Gutachtliche Stellungnahme von CREMER,H.D. u. BÜTTNER,W.
Kieler Druckerei, Kiel 1968

10. CORRENS,C.W. : Einführung in die Mineralogie
Berlin, Heidelberg, Springer Verlag (1968)

11. COX and DIRKS, COOKE, DIXON, SAWYER, PALIN
zit. n. FISHMANN,M.J. u.a. in:
Water Analysis Vol. 39. No. 5, S 269 (1967)

12. CREMER,H.D. in : Symposium über Fluoridierungsmaßnahmen zur Kariesprophylaxe am 18./19. Juni in Gießen
Dtsch. zahnärztl. Z. 20, 1139 (1965)

13. CREMER,H.D. in : Symposion über Kariesprophylaxe durch Fluoride
Zahnärztl. Mitt. 59, 536 (1969)

14. DAS DEUTSCHE BUNDESRECHT, LEBENSMITTELRECHT
Baden Baden, Nomos Verlag 251. Lieferung, Mai 1968

15. DULCE,H.J. : Spurenelemente, insbesondere Fluor und ihre biologische Bedeutung
Dtsch. zahnärztl. Z. 23, 101 (1968)

16. EGGERS-LURA in : Diskussion zum 1. Hauptthema: Kariesprophylaxe durch Fluoride
Dtsch. zahnärztl. Z. 23, 157 (1968)

17. ERICSSON,Y. in : Symposium über Fluoridierungsmaßnahmen zur Kariesprophylaxe am 18./19. Juni in Gießen
Dtsch. zahnärztl. Z. 20, 1139 (1965)

18. ERICSSON,Y., MALMNAS,C! : zit. n. SCHMIDT,H.J. 1967

19. FASSKE,E. : Akute Fluorvergiftung in:
The Toxykologie of Fluorine
Basel/Stuttgart Schwabe u. Co Verlag 1964

20. v. FELLENBERG,Th. : Zur Fluorbestimmung
Mitt. Lebensmittelunters. Hyg. 42, 158 (1951)

21. v. FELLENBERG,Th., KNAPPWOST,A., ARMSTRONG,W.D., CHOLAK,J. in : SCHMIDT,H.J. 1967

22. FRANKE,G. in: Symposion über Kariesprophylaxe durch Fluoride
Zahnärztl. Mitt. 59, 536 (1969)

23. GAD,G. u. FÜRSTENAU,E. : Eine Betriebsmethode zur Bestimmung des Fluors im Wasser und Ermittlung des Fluorspiegels im Westdeutschen Raum
Ges. Ing. 75, 352 (1954)

24. GÄRTNER,H. : Überlegungen zur Trinkwasserfluoridierung
Städtehyg. 19, 245 (1968)

25. GRÄF,W. : Trinkwasserfluoridierung aus der Sicht des Hygienikers
Dtsch. zahnärztl. Z. 23, 146 (1968)

26. HAACK u. ZIMMERMANN : zit. n. HERMANNS,U. 1963

27. HANDBUCH DER NATURRÄUMLICHEN GLIEDERUNG DEUTSCHLANDS
Band I. Selbstverlag Bad Godesberg der Bundesanstalt für Landeskunde und Raumforschung 1962

28. HELD,H.R. : zit. n. SCHMIDT,H.J. 1967

29. HENKEL,G. : Fluoraufkommen im Trinkwasser im Zusammenhang mit verschiedenen geologischen Formationen und Wetterverhältnissen Thüringens
Dtsch. Stoma. 15, 121 (1965)

30. HENSCHLER,D. : in Symposium über Fluoridierungsmaßnahmen zur Kariesprophylaxe am 18./19. Juni in Gießen
Dtsch. zahnärztl. Z. 20, 1143 (1965)

31. HENSCHLER,D. : Toxikologische Aspekte der kollektiven Fluorprophylaxe
Dtsch. zahnärztl. Z. 23, 104 (1968)

32. HERMANNS,U. : Untersuchungen über den Fluorgehalt des Trinkwassers im Bonner Raum und im Neuwiederer Becken
Med. Diss. Bonn 1963

33. HERMESMEIER,K. : zit. n. HERMANNS,U. 1963

34. JENKINS,G.N. : Theories on the mode of action of fluoride in reducing dental decay
J. dent. Res. 42, 444 (1963)

35. JENZER,A. : Tierexperimentelle Untersuchungen mit fluorhaltigen Lösungen
Med. Diss. Mainz 1966

36. KAUFFMANN,H., HOSCH,L. : zit. n. SCHMIDT,H.J. 1967

37. KLUCZKA,J. KREUSSER,K. : Zahnkaries in Beziehung zum Kalk und Fluorgehalt des Trinkwassers
Dtsch. zahnärztl. Z. 13, 945 (1957)

38. KNELLECKEN,E. : Fluorbereinigung, negative Aspekte der Kariesprophylaxe
Euromed. 23, 1102 (1967)

39. KNELLECKEN,E. : Kariesprophylaxe mit Fluoriden?
Zahnärztl. Welt/Ref. 69, 227 (1968)

40. KÖNIG,K. : Pharmakologie und Toxikologie des Fluor
Zschr. Präventivmed. 8, 241 (1963)

41. KÖNIG,K. : Phosphate und Karies
Bibl. Nutr. et Dieta 5, 33 (1964)

42. KÖNIG,K. : "Kariesprophylaxe" in : Praxis der Zahnheilkunde Band I. A8 S. 17
München, Berlin, Wien Urban & Schwarzenberg 1968

43. KÖNIG,K. in: Symposion über Kariesprophylaxe durch Fluoride
Zahnärztl. Mitt. 59, 536 (1969)

44. KORITNIG,S. : Ein Beitrag zur Geochemie des Fluors
Geoch. et cosmochim. Acta 1, 89 (1951)

45. KRUSE,H. : Trinkwasser, Fluor und Zahnkaries
Der ärztl. Dienst bei der Bundesbahn 3, 49 (1954)

46. MC CLURE,F.J. : in SCHMIDT,H.J. 1967

47. MC CLURE,F.J., and ZIPKIN,J. in: HERMANNS, U. 1963

48. MÜHLEMANN,H.R. : Über den Mechanismus der kariostatischen Fluorwirkung
Bull. Schweiz. Akad. Med. Wiss. 18, 366 (1962)

49. MÜHLEMANN,H.R. : Die kariesprophylaktische Wirkung der Aminfluoride
Quintess. der Zhlk., Ref. Nr. 3192 (1967)

50. MEGREGIAN,S. and MAIER,F.J. : zit. n. STANDARD - METHODS (1965)

51. NAUJOKS,R. : Trinkwasserfluoridierung und andere Fluorverabreichungsarten
Dtsch. zahnärztl. Z. 23, 135 (1968)

52. NAUJOKS,R. : Ursachen der Zahnkaries in :
Praxis der Zahnheilkunde Band I. A 7 S. 25
München, Berlin, Wien Urban & Schwarzenberg 1968

53. NAUJOKS,R. : Symposium über Kariesprophylaxe durch Fluoride am 29./30. April 1969 im Bundesgesundheitsministerium
Zahnärztl. Mitt. 10, 491 (1969)

54. v. PETRYKOWSKI,W. : Fluorprophylaxe der Zahnkaries
Materia Medica Nordmark XXI, 241 (1969)

55. QUENTIN,K.E. : Der Fluorgehalt bayerischer Wässer I. Mitteilung. Ges. Ing. 78, 329 (1957)

56. QUENTIN,K.E. : Der Fluorgehalt bayerischer Wässer II. Mitteilung. Ges. Ing. 84, 176 (1963)

57. QUENTIN,K.E. : Neue Methoden der Fluoranalyse
Advances in Fluorin Research and Dental Caries Prevention,Pergamon Press,Oxford S. 241 (1965)

58. QUENTIN,K.E. : Möglichkeiten und Probleme der Trinkwasserfluoridierung
Dtsch. zahnärztl. Z. 23, 141 (1968)

59. REUTER,F. : Analyse der Augustaquelle zu Bad Rilchingen. Eigener Druck der Rilchinger Sprudel G.m.b.H. 1956

60. ROSENBERGER,G. : Untersuchungen über die Fluorosis der Rinder unter Einwirkung einer Flußsäurefabrik in: The Toxikologie of Fluorine
Basel, Schwabe & Co Verlag S. 144 (1964)

61. RUMLER,H. : Fluoridgehalt von Trinkwässern im Saarland
Saarbrücken,eigener Druck (1952)

62. SAUERWEIN,E. : Zahnkariesprophylaxe durch Fluoride
Dtsch. med. Wschr. 85, 84 (1960)

63. SCHMIDT,H.F.M. : in Symposium über Kariesprophylaxe durch Fluoride am 29./30. April 1969 im Bundesministerium für Gesundheit
Zahnärztl. Mitt. Nr 10 (1969)

64. SCHMIDT,H.J. : Zahnkariesprophylaxe durch Fluoride
2. Aufl. Heidelberg,Dr. Alfred Hüthig Verlag (1967

65. SCHMIDT,H.J. : "Fluorzehrung" bei der Wasserfluoridierung und Korrosionserscheinungen
Zahnärztl. Mitt. Nr 11 (1968)

66. SCHMIDT,H.J. : Die zahnkariesvorbeugende Wirkung der Fluoride hält bis ins hohe Alter an
Zahnärztl. Welt/Ref. 69, 225 (1968)

67. SHAW,J.H. : zit. n. SCHMIDT,H.J. (1967)

68. STÄHELI in: Symposion über Kariesprophylaxe durch Fluoride
Zahnärztl. Mitt. 59, 537 (1969)

69. STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER
APHA • AWWA • WPCF Twelfth Edition (1965)

70. TOMIC,D. : Fluoridgehalt natürlicher Wässer und Zahnkarieshäufigkeit in Jugoslawien
Dtsch. Stoma 15, 114 (1965)

71. WARBURG,O. : zit. n. JENZER,A. (1966)

72. WILLARD,H.H. u. WINTER,O.B. : Volumetric Method for Determination of Fluorine
Jnd. Eng. Chem. Anal. 5, 7 (1933)

73. WINIKER,M. : Experimentelle Untersuchungen zur Beeinflussung der Säurelöslichkeit von Zahnhartsubstanzen durch Spurenelemente
Dtsch. Stoma 15, 102 (1965)

74. WOHINZ,R. : zit. n. SCHMIDT,H.J. (1967)

75. WOLTER,D. AUERMANN,E. KOHLSTRUNK,A. : Untersuchungen über den Fluorgehalt der Trinkwässer im Bezirk Schwerin
Dtsch. Stoma 17, 32 (1967)

76. ZIMMERMANN,W. : Zum Problem der Trinkwasserfluoridierung
Homburg/Saar eigener Druck u. mündl. Überl. (1968)

77. ZIPKIN,J. u. STEERE,A.C. : Urinary fluorid levels associated with use of drinking water
Pub. Health Rep. 71, 767 (1956)

Herzlich danken möchte ich an dieser Stelle
Herrn Professor Dr. Dr. W. Zimmermann für
die Überlassung des interessanten Themas
sowie für seine freundliche Unterstützung.

LEBENSLAUF

Am 7. November 1941 wurde ich, Hans Dietrich Noß, als zweites Kind des Gewerbeoberlehrers und Bergvorschulleiters Hans Noß und seiner Ehefrau Anna Elisabeth, geb. Bernard in Neunkirchen/Saar geboren.

In St. Wendel besuchte ich von Sommer 1947 bis Sommer 1951 die Volksschule und anschließend das Gymnasium Wendalinum. 1958 erfolgte ein Wechsel zur Heimschule Lender in Sasbach/Achern, wo ich Ostern 1961 die Reifeprüfung ablegte.

Nach halbjährigem Praktikum für Architektur begann ich jedoch in Münster i.W. im Winterhalbjahr 1961/1962 mit dem Studium der Zahnheilkunde und der Medizin. Nach Ablegung des medizinischen "Vorphysikum" Ostern 1963, bestand ich Herbst 1965 die zahnärztliche Vorprüfung.

Mit Abschluß des ersten klinischen Semesters wechselte ich nach Homburg/Saar, wo ich am 12.6.1968 meine Bestallung als Zahnarzt erhielt.

Am 1.7.1968 begann ich meine Ausbildung zum Fachzahnarzt für Kieferorthopädie an der Homburger Universitätsklinik für Zahn-, Mund- und Kieferkrankheiten.

Diese Ausbildungszeit wurde nach abgeschlossenem Klinikjahr in Saarbrücken bei einem ausbildungsberechtigten Fachzahnarzt für Kieferorthopädie fortgesetzt, wo ich heute als Assistent tätig bin.

Am 25. August 1969 heiratete ich Frl. stud. paed. Gaby Steinfeld.